

Maja Orłowska

**ELEMENTY OPTYCZNEGO SENSORA
CHEMICZNEGO:
MATERIAŁY ROZPOZNAWCZE DLA KATIONÓW
I RECEPTORY DLA ANIONÓW**

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Andrzeja M. Kłonkowskiego
w Zakładzie Technologii i Nanotechnologii Chemicznej

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Gdańsk 2010



EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego
w ramach projektu „Program wdrożenia nowoczesnych elementów kształcenia
w Uniwersytecie Gdańskim”,
zadanie „Stypendia naukowe dla doktorantów szansą na rozwój gospodarki”
realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki,
Działania 4.1.1, „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego uczelni”.*

Panu prof. dr hab. Andrzejowi M. Kłonkowskiemu

składam gorące podziękowania

za fachową pomoc naukową oraz okazaną życzliwość i wsparcie

podczas pracy nad moją rozprawą doktorską

Serdeczne podziękowania dla:

Pana prof. dr hab. Ryszarda Ostaszewskiego

(Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa)

za syntezę chemosensorów

Pana prof. dr hab. Wiesława Wiczka

i Pani dr Katarzyny Guzow

(Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański)

za syntezę chemosensorów i obliczenia fizykochemiczne

Pani prof. dr hab. Julii Jezierskiej

(Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław)

za wykonanie pomiarów EPR

Pana prof. dr hab. Stanisława Piłusa

(Wydział Chemii, Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, Lublin)

za wykonanie pomiarów XRD

Pani dr inż. Anny Dołęgi

(Wydział Chemii, Politechnika Gdańska)

za udostępnienie spektrometru IR

Pana dr Karola Szczodrowskiego

(Université Montpellier II, Montpellier)

za wykonanie pomiarów BET

Dziękuję bardzo:

Zespołowi Technologii i Nanotechnologii Chemicznej

za miłą i koleżeńską atmosferę,

a w szczególności Panu dr Krzysztofowi Kłedzikowi

za liczne cenne wskazówki i serdeczność.

Pracę dedykuję mojej Mamie...

SPIS TREŚCI

<i>CELE PRACY</i>	13
<i>STRESZCZENIE</i>	15
<i>SPIS SKRÓTÓW</i>	16
A. WPROWADZENIE	18
A.1. Metoda zol-żel preparowania materiałów tlenkowych	18
A.1.1. Proces zol-żel	18
A.1.2. Zalety i ograniczenia metody zol-żel	19
A.1.3. Rola katalizatora	20
A.1.4. Templatowanie organiczne	21
A.2. Organiczna modyfikacja matryc krzemionkowych	24
A.2.1. Kondensacja wspólna – organicznie modyfikowane krzemiany (ORMOSIL)	24
A.2.2. Szczepienie – organiczna modyfikacja powierzchni krzemionek	26
A.3. Charakterystyka materiałów otrzymanych metodą zol-żel	28
A.3.1. Charakterystyka chemiczna	28
A.3.1.1. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)	28
A.3.1.2. Spektroskopia IR i Ramana	29
A.3.2. Charakterystyka fizyczna	30
A.3.2.1. Porozymetria w oparciu o adsorpcję azotu	30
A.3.2.2. Rozpraszanie niskokątowe (SAXS)	33
A.4. Zastosowanie krzemianów syntezowanych metodą zol-żel – materiały optyczne	36
A.4.1. Szkła niedomieszkowane	36
A.4.2. Szkła domieszkowane	37

A.5. Optyczne sensory chemiczne	39
A.5.1. Faza rozpoznawcza optycznego sensora chemicznego	40
A.5.2. Chemosensor	42
A.5.3. Zjawisko fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET)	46
B. PRZEGLĄD LITERATURY	49
B.1. Molekuły chemosensorów w matrycach krzemionkowych jako materiały rozpoznawcze dla jonów metali	49
B.1.1. Selekttywne rozpoznanie jonów miedzi(II)	50
B.1.2. Selekttywne rozpoznanie jonów ołowiu(II)	56
B.2. Chemosensory selektywnie rozpoznające aniony karboksylanowe w roztworach	61
C. ODCZYNNIKI, APARATURA I PREPARATYKA	73
C.1. Odczynniki chemiczne	73
C.1.1. Alkoksydy i ich pochodne	73
C.1.2. Sole metali	73
C.1.3. Chemosensory	74
C.1.3.1. Fluorojonofory	74
C.1.3.2. Chromojonofory	75
C.1.4. Odczynniki różne	75
C.1.5. Rozpuszczalniki	76
C.2. Aparatura pomiarowa i urządzenia	77
C.3. Preparatyka	78
C.3.1. Nośniki tlenkowe	78
C.3.1.1. Mikroporowata krzemionka amorficzna (SIL)	78
C.3.1.2. Krzemionki mezoporowate	78

<u>Krzemionka mezoporowata typu MCM-41</u>	78
<u>Krzemionka mezoporowata typu MCM-48</u>	79
C.3.2. Modyfikacja powierzchni nośników krzemionkowych	79
C.3.3. Modyfikacja krzemionek za pomocą mieszaniny <i>CTAB/ask w środowisku zasadowym</i>	80
C.3.4. Kotwiczenie fluorojonoforów na krzemionce	81
C.3.5. Chemisorpcja jonów metali na powierzchni badanych materiałów	82
C.3.6. Regeneracja materiałów rozpoznawczych	82
<i>C.3.6.1. Cykle chemisorpcja-desorpcja jonów Cu²⁺</i>	82
<i>C.3.6.2. Cykle chemisorpcja-desorpcja jonów Pb²⁺</i>	83
<i>D. POMIARY</i>	84
D.1. Pomiary fluorescencji	84
D.1.1. Widma wzbudzenia	84
D.1.2. Widma fluorescencji	84
D.1.3. Degradacja fotochemiczna materiałów	84
D.2. Widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)	85
D.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)	85
D.3.1. Rozpraszanie promieni Röntgena pod małymi kątami (SAXS)	86
D.4. Pomiary adsorpcji azotu (metoda BET)	86
D.5. Widma w podczerwieni	86
D.6. Analiza termogravimetryczna	86
D.7. Analiza elementarna	87
D.8. Miareczkowanie spektrofotometryczne	87
<i>E. WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA</i>	89
E.1. Nośniki krzemionkowe	89

E.1.1. Technika SAXS	89
E.1.2. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) nośników mezoporowatych	90
E.1.3. Widma w podczerwieni	91
<i>E.1.3.1. Ocena skuteczności metod usuwania surfaktanta z kanałów krzemionek mezoporowatych</i>	91
<i>E.1.3.2. Modyfikacja organiczna</i>	93
E.1.4. Pole powierzchni właściwej i średnica porów	95
E.1.5. Analiza termogravimetryczna	96
<i>E.1.5.1. Pomiary TG-FTIR</i>	96
<u>Modyfikowane nośniki SIL</u>	96
<u>Modyfikowane nośniki MCM-48_(e)</u>	99
<u>Modyfikowane nośniki MCM-48_(k)</u>	102
<i>E.1.5.2. Pomiary TG-MS</i>	104
E.1.6. Analiza elementarna	108
E.2. Selektywne rozpoznanie jonów miedzi(II) w roztworach wodnych	110
E.2.1. MCM-41_(e)-APTMS-Pir1(albo Pir2)	110
<i>Selektywność materiału rozpoznawczego</i>	111
E.2.2. Materiały z nośnikiem MCM-48_(e)	112
E.2.2.1. MCM-48_(e)-GLYMO-PhNH₂	112
<i>Selektywność materiału rozpoznawczego</i>	113
<i>Degradacja fotochemiczna</i>	114
E.2.2.2. MCM-48_(e)-GLYMO-ChinNH₂	115
<i>Selektywność materiału rozpoznawczego</i>	116
<i>Degradacja fotochemiczna</i>	117
E.2.2.3. MCM-48_(e)-APTMS-Pir1(Pir2)	118
<i>Selektywność materiałów rozpoznawczych</i>	120
<i>Czasy zaniku fluorescencji</i>	122
<i>Widma EPR</i>	124

<i>Krzywe kalibracyjne Cu²⁺</i>	125
<i>Regeneracja</i>	126
<i>Degradacja fotochemiczna</i>	127
E.3. Materiały selektywnie rozpoznające jony ołowiu(II) lub miedzi(II) w roztworach wodnych	129
E.3.1. SIL-APTMS	129
<i>Selektywność materiału rozpoznawczego</i>	133
<i>Krzywe kalibracyjne Pb²⁺</i>	135
<i>Regeneracja</i>	136
<i>Degradacja fotochemiczna</i>	136
<i>Widma EPR</i>	137
E.3.2. SIL-APTMS-CTAB/ask	139
<i>Proces modyfikacji SIL-APTMS za pomocą CTAB/ask</i>	141
<i>Zmiany intensywności luminescencji materiału zmodyfikowanego z czasem</i>	143
<i>Selektywność materiału rozpoznawczego</i>	144
<i>Krzywe kalibracyjne Pb²⁺ i Cu²⁺</i>	146
<i>Degradacja fotochemiczna</i>	147
E.4. Materiały z nośnikiem MCM-48_(k)	149
E.4.1. MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask	149
E.4.2. MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask-Pir1(albo Pir2)	151
E.5. Rozpoznanie anionów karboksylanowych w roztworze	154
E.5.1. Miareczkowania spektrofotometryczne w acetonitrylu	154
<i>E.5.1.1. Miareczkowanie receptora mono</i>	155
<i>E.5.1.2. Miareczkowanie receptora di-1,2</i>	158
<i>E.5.1.3. Miareczkowanie receptora di-1,3</i>	160
<i>E.5.1.4. Miareczkowanie receptora di-1,4</i>	162
E.5.2. Miareczkowanie spektrofotometryczne w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/woda (1:1, v/v)	164

<i>E.5.2.1. Miareczkowanie receptora di-1,3 anionami octanowymi</i>	164
E.5.3. Miareczkowania spektrofotometryczne w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/metanol (1:1, v/v)	166
<i>E.5.3.1. Miareczkowania receptora di-1,2</i>	168
<i>E.5.3.2. Miareczkowania receptora di-1,3</i>	172
<i>E.5.3.3. Miareczkowania receptora di-1,4</i>	174
<i>F. WNIOSKI</i>	178
<i>G. PERSPEKTYWY BADAWCZE</i>	181
<i>LITERATURA CYTOWANA</i>	182

CELE PRACY

W ramach pracy doktorskiej postanowiłam przeprowadzić badania nad **rozpoznaniem kationów metali i anionów organicznych w roztworach**. Aby zrealizować te badania należy osiągnąć kolejno cele podane niżej.

A. Rozpoznanie kationów

1. **Spreparować materiał, który selektywnie rozpozna kationy Cu^{2+} .**

Taki materiał będzie składał się z chemosensora (ściślej *fluorojonofora*), kowalencyjnie związanego ze stałym nośnikiem tlenkowym. W tym celu planuje się:

a) **Zaprojektować i zrealizować syntezę fluorojonofora uwzględniając jego trzy funkcje:** *fluoroforową* (pierścienie aromatyczne), *receptorową* (grupy zawierające atomy donorowe N i O) i *kotwiczącą* (grupy karboksylowe albo aminowe). Dzięki grupie kotwiczącej będzie można kowalencyjnie związać molekuły fluorojonofora z powierzchnią nośnika tlenkowego modyfikowanego grupami organicznymi. To trwałe połączenie fluorojonofora z nośnikiem nie pozwoli na jego wypłukiwanie w czasie analizy w roztworze.

b) **Zastosować nośnik tlenkowy** (w postaci kserożelu krzemionkowego albo krzemionek mezoporowatych) otrzymany *metodą zol-żel* i następnie *zmodyfikowany grupami organicznymi* (amino- albo epoksypropylowymi).

2. **Otrzymać materiał złożony z modyfikowanej grupami aminopropylowymi krzemionki, który selektywnie rozpozna jony Pb^{2+} .**

3. **Sprawdzić czy oba rodzaje wymienionych materiałów fluorescencyjnych będą:**

- zdolne do ilościowego oznaczenia** zawartości analizowanych kationów metali w roztworach,
- odporne na fotodegradację** w trakcie naświetlania promieniowaniem UV,
- zdolne do regeneracji.**

B. Rozpoznanie anionów

1. **Zaprojektować i zsyntezować grupę związków organicznych** (wyposażonych w grupy: chromoforowe i receptorowe) **przewidzianych do rozpoznania anionów karboksylanowych.**

2. Posłużyć się metodą spektrofotometryczną i dobrać do niej odpowiedni rozpuszczalnik tak, by obliczone stałe trwałości kompleksów typu receptor-anion były wiarygodne.

3. Spośród badanych receptorów (izomerów geometrycznych) wybrać ten, który jest w stanie selektywnie rozpoznać badane aniony karboksylanowe.

STRESZCZENIE

Zainteresowanie badawcze skupiłam na otrzymaniu układów rozpoznawczych działających w oparciu o zjawiska fluorescencji albo absorpcji optycznej. Takie układy powinny posiadać zdolność selektywnego rozpoznania wybranych kationów albo anionów w roztworach. Tak więc, postanowiłam uzyskać materiały rozpoznawcze dla kationów metali, złożone z modyfikowanych organicznie nośników krzemionkowych, albo tych nośników z kowalencyjnie zakotwiczonymi molekułami fluorojonoforów. Oprócz tego, zaplanowałam zbadanie selektywności grupy chromojonoforów na wybrane aniony karboksylanowe podczas miareczkowania spektrofotometrycznego w rozpuszczalnikach organicznych.

Podstawowe informacje o składnikach badanych materiałów, ich syntezie, właściwościach i zastosowaniu zawarłam we **Wprowadzeniu**. W **Przeglądzie literatury** przedstawiłam aktualny stan wiedzy o układach selektywnie rozpoznających badane kationy albo aniony.

Szczegółowe dane, dotyczące przygotowania zaplanowanych eksperymentów, podałam w rozdziale: **Odczynniki, aparatura i preparatyka**, a sposób prowadzenia pomiarów – w rozdziale następnym **Pomiary**.

W pierwszej kolejności różnymi technikami zbadałam niemodyfikowane oraz modyfikowane organicznie nośniki krzemionkowe. Potem przedmiotem badań były kolejno materiały rozpoznawcze dla jonów miedzi(II) albo ołowiu(II) na nośnikach krzemionkowych, a na końcu chemosensory absorpcyjne selektywnie rozpoznające aniony karboksylanowe. To wszystko, w postaci opracowanych wyników i ich interpretacji, zamieściłam w najobszerniejszym z rozdziałów, a mianowicie **Wyniki pomiarów i dyskusja**. Podsumowanie wyników badań eksperymentalnych zamieściłam we **Wnioskach**.

Ponieważ nie wszystkie rezultaty można było dogłębnie wyjaśnić, czy zinterpretować na podstawie przeprowadzonych dotychczas eksperymentów, zaproponowałam więc dalsze badania, które opisałam w **Perspektywach badawczych**. Pracę kończy spis pozycji literaturowych, na które się powoływałam (patrz **Literatura cytowana**).

SPIS SKRÓTÓW

A-A	absorbancja-absorbancja
APTES	3-aminopropylotrietoksysilan
APTMS	3-aminopropylotrimetoksysilan
<i>ask</i>	kwask askorbinowy
BET	metoda Brunauera-Emmetta-Tellera do określania pola powierzchni właściwej ciał stałych za pomocą analizy izoterm adsorpcji azotu
<i>ChinNH₂</i>	fluorojonofor, pochodna chinoliny
CPTES	3-chloropropylotrietoksysilan
CTAB	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
CTAC	chlerek heksadecylotrimetyloamoniowy
<i>di-1,2 (-1,3 albo -1,4)</i>	chromojonofory, receptory bis-tiouroniowe
DIC	<i>N,N'</i> -diizopropylkarbodiimid
DMF	<i>N,N</i> -dimetyloformamid
DMOS	dimetylodimetoksysilan
DMSO	dimetylosulfotlenek, (CH ₃) ₂ SO
EDTA	dihydrat etylenodiaminotetraoctanu disodu
EPR	elektronowy rezonans paramagnetyczny
GLYMO	3-glicydoksypropylotrimetoksysilan
HOMO	najwyższy obsadzony orbital molekularny (z ang. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
LUMO	najniższy nieobsadzony orbital molekularny (z ang. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	stężenie molowe, mol/dm ³
MCM-41(albo -48)	krzemionka mezoporowata o heksagonalnym (albo regularnym) uporządkowaniu kanałów
<i>MCM-41_(e), MCM-48_(e)</i>	krzemionki mezoporowate po usunięciu surfaktanta z kanałów metodą ekstrakcji
<i>MCM-48(-41)_(e)-APTMS-Pir1(Pir2)</i>	krzemionka <i>MCM-48_(e)</i> albo <i>MCM-41_(e)</i> modyfikowana APTMS z zakotwiczonymi molekułami fluorojonofora <i>Pir1</i> albo <i>Pir2</i>
<i>MCM-48_(e)-GLYMO-ChinNH₂(PhNH₂)</i>	krzemionka <i>MCM-48_(e)</i> modyfikowana GLYMO z zakotwiczonymi molekułami fluorojonofora <i>ChinNH₂</i> albo <i>PhNH₂</i>
<i>MCM-41_(k), MCM-48_(k)</i>	krzemionki mezoporowate po usunięciu surfaktanta z kanałów metodą kalcynacji
<i>MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask-Pir1(Pir2)</i>	krzemionka <i>MCM-48_(k)</i> modyfikowana APTMS oraz mieszaniną CTAB/kwas askorbinowy z zakotwiczonymi molekułami fluorojonofora <i>Pir1</i> albo <i>Pir2</i>

<i>mono</i>	chromojonofor, receptor tiouroniowy
MPTES	3-merkaptopropylotrietoksylan
MPTMS	3-merkaptopropylotrimetoksylan
Nph	naftalen
1-Nph	1-naftyl
PDMS	poli(dimetylosiloksan)
PET	zjawisko fotoindukowanego przeniesienia elektronu (z ang. <i>photoinduced electron transfer</i>)
<i>PhNH₂</i>	fluorojonofor, pochodna fenyłowa
<i>Pir1, Pir2</i>	fluorojonofory, pochodne pirenu
SAXS	rozpraszanie promieni Röntgena pod małymi kątami (z ang. <i>small angle X-ray scattering</i>)
SBA-15	krzemionka mezoporowata o jednowymiarowych, prostych i równoległych kanałach (Ø do 30 nm)
<i>SIL</i>	mikroporowata krzemionka amorficzna
<i>SIL-APTMS(+MPTMS)</i>	krzemionka amorficzna modyfikowana APTMS albo równomolową mieszaniną APTMS i MPTMS
<i>SIL-APTMS-CTAB/ask</i>	krzemionka amorficzna modyfikowana APTMS albo oraz mieszaniną CTAB/kwas askorbinowy
TEOS	tetraetoksylan
TG-FTIR (albo TG-MS)	analiza termogravimetryczna sprzężona ze spektroskopią w podczerwieni (albo spektrometrią mas)
TMOS	tetrametoksylan

A. WPROWADZENIE

A.1. Metoda zol-żel preparowania materiałów tlenkowych

Materiały otrzymywane metodą zol-żel obejmują szeroki przedział materiałów nieorganicznych i organiczno-nieorganicznych. Materiały te łączą pochodzenie od roztworów koloidalnych (zoli), które ulegają następnie przemianom w żele dużej lepkości i w końcu osiągają stan ciała stałego [1]. Taka kontrolowana procedura posiada wiele zalet i dlatego znalazła w ostatnich latach szerokie zastosowanie w produkcji różnorodnych nowoczesnych materiałów.

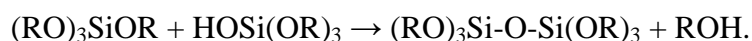
A.1.1. Proces zol-żel

Procedura zol-żel oparta jest na dwóch zjawiskach, a mianowicie na trwałości dyspersji cząstek koloidalnych zwanej *zolem* (a to dzięki ruchom Browna w płynnym środowisku) oraz na agregacji cząstek koloidalnych, zachodzącej w dwóch etapach: zarodkowania (nukleacji) i wzrostu.

Krzemionki różnego rodzaju są często preparowane metodą zol-żel, wówczas substratami są alkoksydy krzemu. Wyróżnia się następujące etapy syntezy:

Hydrolyza: $\text{Si}(\text{OR})_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n} + n\text{ROH}$, gdzie R to alkil

Kondensacja: $(\text{RO})_3\text{SiOH} + \text{HOSi}(\text{OR})_3 \rightarrow (\text{RO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OR})_3 + \text{H}_2\text{O}$ lub



Dojrzewanie – na tym etapie tworzą się dalsze wiązania poprzeczne, co powoduje stopniowe twardnienie żelu i jego skurcz. Jednakże koncentracja nowych wiązań Si-O-Si odpowiedzialnych za twardnienie jest jeszcze mała. Zawartość pozostałych grup –OH sięga około 0,5 OH/Si [2]. Ten ostatni efekt wynika z tworzenia się nowych wiązań kowalencyjnych w miejsce poprzednich słabych oddziaływań pomiędzy powierzchniowymi grupami hydroksylowymi i alkoksylowymi. Na tym etapie występują też dojrzewanie Ostwalda i ewolucja struktury związana ze zmianami rozmiarów porów i trwałości ich ścian.

Suszenie – ma na celu usunięcie wody, alkoholu i innych lotnych składników. Następuje kurczenie się próbki żelu, które najpierw prowadzi do wyciskania cieczy z jego porów. W tym czasie próbka w naczyniu zmienia się od jednorodnego żelu do przezroczystego,

stałego monolitu zanurzonego w cieczy. Proces ten nazywa się synerезą. Potem następuje odparowanie cieczy (także częściowo z porów), co wywołuje naprężenia w porach z powodu ich różnej średnicy. Te naprężenia są odpowiedzialne za pękanie żelu.

Na tym etapie tzw. mokry żel (alkożel) przechodzi stopniowo w kserożel (suchy żel).

Densyfikacja (zagęszczanie) – spowodowane jest obróbką termiczną, która prowadzi do zapadania się otwartej, porowatej struktury, co w konsekwencji tworzy ceramikę o zwiększonej gęstości.

Ten etap pominięto w preparatyce materiałów rozpoznawczych dla jonów metali, a to nie tylko z powodu termicznej nietrwałości organicznych chemosensorów unieruchomionych w kserożelu krzemionkowym, lecz także z powodu zanikania porów w wysokiej temperaturze właściwej dla densyfikacji.

A.1.2. Zalety i ograniczenia metody zol-żel

Ze względu na następujące zalety proces zol-żel posiada szczególną wartość, a metoda syntezy materiałów tym sposobem cieszy się dużym zainteresowaniem:

1. Temperatura wymagana dla wszystkich etapów (oprócz densyfikacji) jest niska. Wyklucza się więc problem degradacji termicznej zarówno samych materiałów, jak i spułapkowanych w nich substancji (szczególnie organicznych). Dzięki zastosowaniu niskich temperatur w metodzie zol-żel nie dopuszcza się do krystalizacji materiałów tlenkowych, pozwala się więc produkować materiały amorficzne.
2. Prekursory takie jak alkoksydy metali (czy semimetali) są często lotne i stąd łatwe do oczyszczenia w wysokim stopniu (np. przez destylację albo sublimację). Z tego też powodu metoda zol-żel może służyć w przemyśle mikroelektronicznym, gdyż dostarcza produktów o wysokiej czystości.
3. Ponieważ organometaliczne prekursorsy zawierające różne metale są często mieszalne, łatwo uzyskać jednorodne, kontrolowane domieszkowanie.
4. Warunki chemiczne procesu są łagodne. Reakcje hydrolizy i kondensacji są wprawdzie katalizowane za pomocą kwasów i zasad, lecz można uniknąć ekstremalnych warunków dotyczących pH, szczególnie gdy użyje się metody dwustopniowej, która wymaga, by po hydrolizie katalizowanej kwasem nastąpiła natychmiast neutralizacja albo buforowanie. W ten sposób wrażliwe na pH

substancje organiczne (np. chemosensory i barwniki) mogą być pułapowane, bez utraty swoich specyficznych funkcji.

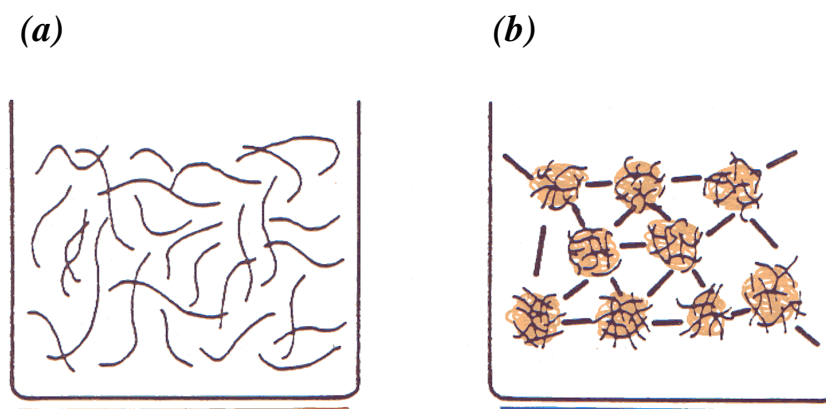
5. Metoda zol-żel pozwala preparować materiały wysoce porowate i produkty nanostrukturalne.
6. Za pomocą odpowiedniej modyfikacji chemicznej prekursorów możliwe jest kontrolowanie: szybkości reakcji hydrolizy i kondensacji, rozmiaru cząstek koloidalnych i rozmiaru porów, porowatości. Poza tym można uzyskać materiał, w którego porach znajdują się pożądane grupy funkcyjne.
7. Używając prekursorów z grupami funkcyjnymi przygotowuje się odpowiednie warunki do kowalencyjnego związania molekuł substancji organicznych ze strukturą porowatych krzemionek.
8. Spułapowane molekuły substancji organicznych mogą służyć jako templaty do tworzenia porów o kontrolowanym rozmiarze i kształcie.
9. Tak uzyskane materiały cechują się dobrą jakością optyczną, co pozwala stosować je jako materiały optyczne.

Oczywiście, metoda zol-żel nie jest też pozbawiona wad. Używane prekursorzy są często drogie i wrażliwe na wilgoć, a sam proces jest długotrwały, szczególnie gdy wymagane jest staranne przeprowadzenie dojrzewania i suszenia. Problemem są też kurczenie się i naprężenia, powodujące pęknięcie żelu.

A.1.3. Rola katalizatora

Hydroliza alkoksydów krzemu ulega znacznemu przyspieszeniu, gdy zastosuje się katalizator. Pod wpływem katalizatora kwasowego początkowy etap hydrolizy, tzn. przemiana molekuł prekursora w trialkoksysilanol $(RO)_3Si-OH$ zachodzi bardzo szybko. Gdy jeden z elektronów donorowych grupy alkoksylowej zostanie usunięty, wówczas protonowanie takiego silanolowego indywiduum będzie mniej faworyzowane i dlatego drugi etap hydrolizy będzie wolniejszy. W tej sytuacji, reakcje kondensacji między Si-OH i protonowanymi grupami niezhydrolizowanymi, albo jedynie częściowo zhydrolizowanymi monomerami będą odgrywały znaczącą rolę w mieszaninie reakcyjnej. Jednak końcowe grupy Si-OR będą bardziej reaktywne z powodów sterycznych i indukcyjnych. Dlatego też hydroliza katalizowana kwasem początkowo prowadzi do wydłużenia łańcucha, czyli tworzenia polimerów liniowych, a wiązanie poprzeczne w przeważającej mierze zdarza się

przy przypadkowych połączeniach łańcuchów, po hydrolizie bocznych grup Si-OR. Splątanie tych częściowo poprzecznie połączonych łańcuchów powoduje, że żele stają się jednorodne i mają małe pory, a więc stosunkowo dużą gęstość [rys. A.1(a)].



Rys. A.1. Struktura żelu w zależności od katalizatora użytego w reakcji hydrolizy i kondensacji tetraalkoksylanu. Katalizator (a) kwasowy i (b) zasadowy.

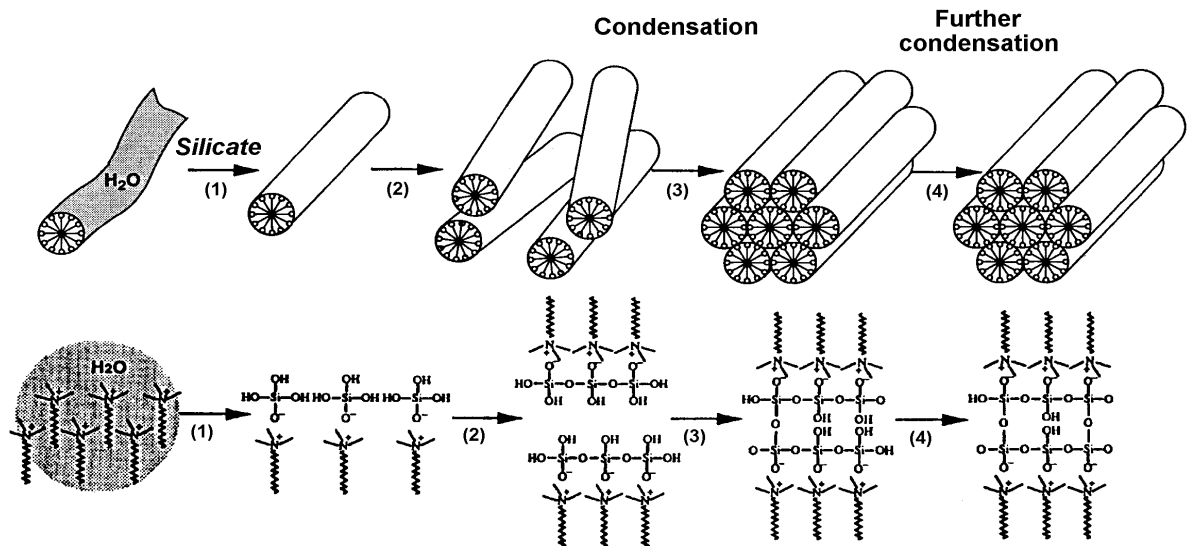
Z kolei reakcja hydrolizy z katalizatorem zasadowym przebiega szybciej, gdyż grupy $-OR$ z elektronem donorowym są usuwane. W konsekwencji tworzenie prawie zupełnie zhydrolizowanych monomerów prowadzi do powstania poprzecznych wiązań już we wczesnych etapach procesu, gdy częściowo niezhydrolizowany monomer jest jeszcze obecny. Dzięki dużej szybkości kondensacji i tworzenia wiązań pomiędzy polimerami o dużym stopniu usieciowania powstaje porowata sieć, a żelowanie zachodzi szybko [rys. A.1(b)].

Jak z tego wynika, struktura żelu silnie zależy od rodzaju użytego katalizatora.

A.1.4. Templatowanie organiczne

Molekuły organiczne wprowadzone do zolu są pułapkowane w trakcie żelowania i tym sposobem pozostają w kserożelu. Taka procedura może być użyta, by nadać żelowi specyficzną strukturę. Fazę nieorganiczną materiałów uzyskanych metodą zol-żel można uformować z wykorzystaniem kształtu i struktury molekuł organicznych. Podobnie jak

inne materiały polimerowe, krzemiany można wdrukować przy pomocy molekuł, które naśladują stan przejściowy wybranej reakcji organicznej.



Rys. A.2. Mechanizm tworzenia krzemionki MCM-41 zaproponowany przez Davis'a i współpr. [3]. Na etapie (1) tworzy się krzemian, w trakcie etapów (3) i (4) następuje kondensacja.

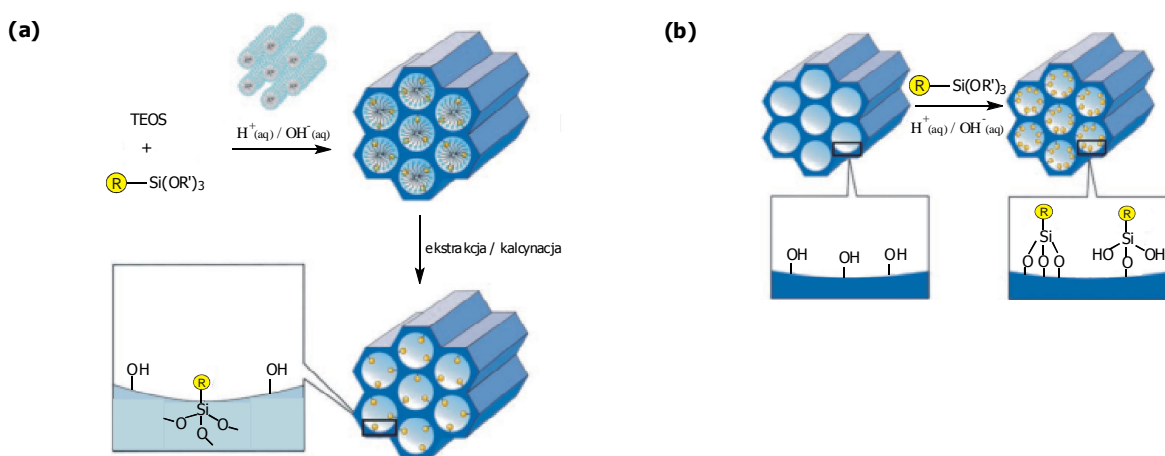
Bardzo interesującym zastosowaniem zjawiska templatowania jest nadanie struktury mezoporom w nieorganicznych materiałach uzyskanych metodą zol-żel. W tym celu używa się liotropowych faz ciekłokrystalicznych utworzonych z surfaktantów. Heksagonalna faza utworzona w wyniku samoorganizacji molekuł surfaktanta (bromku heksadecylotrimetyloamoniowego - CTAB) w micelach o kształcie prętów została zastosowana m. in. do nadania struktury krzemionce mezoporowatej MCM-41 (rys. A.2). W wyniku oddziaływań elektrostatycznych między kationowym surfaktantem i ujemnie naładowanymi prekursorami tworzą się agregaty, wokół których powstaje faza nieorganiczna, tworząca strukturę przypominającą plaster miodu. Po usunięciu materiału organicznego kalcynacją w temperaturze sięgającej 540 °C, otrzymuje się krzemionkę o heksagonalnym ułożeniu jednakowych kanałów. Średnicę kanałów można regulować poprzez zmianę długości łańcucha molekuł surfaktanta, albo dodanie węglowodorów, takich jak trimetylobenzen.

Okazuje się, że podczas syntezy, po zmieszaniu składników organicznych i nieorganicznych w pierwszym etapie tworzy się faza lamelarna, która stopniowo przekształca się w strukturę heksagonalną [4]. Tłumaczy się to w ten sposób, że we wczesnych etapach syntezy obecność wysoce elektrycznie naładowanych oligomerów krzemionki zmniejsza siły odpychania pomiędzy dodatnio naładowanymi czołowymi grupami surfaktanta. To powoduje zmniejszenie powierzchni molekularnej i pozwala na tworzenie fazy lamelarnej. Gdy polimeryzacja postępuje, tworzą się wiązania Si-O-Si, co zmniejsza ilość wolnych grup Si-O⁻ i powoduje przekształcenie agregatów surfaktanta w micelarne pręty ułożone według wzoru heksagonalnego.

Taki proces prowadzi do powstania materiałów krzemionkowych typu MCM-41. Wkrótce po odkryciu tych materiałów uogólniono procedurę preparatywną i uzyskiwano materiały mezoporowate nie tylko o strukturze heksagonalnej, ale także lamelarnej [5] i regularnej [6], które preparowano dzięki surfaktantom kationowym, anionowym [7] i niejonowym [8].

A.2. Organiczna modyfikacja matryc krzemionkowych

Istnieją dwie główne metody modyfikacji powierzchni krzemionek: kondensacja wspólna (z ang. *co-condensation*) [rys. A.3(a)], czyli wprowadzenie organicznie zmodyfikowanych trialkoksylianów typu $(R'O)_3SiR$ wraz z tetraalkoksylianami $(RO)_4Si$ (TMOS albo TEOS) do zolu w obecności surfaktanta w trakcie syntezy krzemionki oraz szczepienie grup funkcyjnych (z ang. *postmodification, grafting*) [rys. A.3(b)], czyli przyłączenie grup funkcyjnych na powierzchni gotowych materiałów krzemionkowych [9-11].



Rys. A.3. Schematy obrazujące dwie główne metody organicznej modyfikacji mezoporowatych matryc krzemionkowych: (a) metoda kondensacji wspólnej, (b) szczepienie; $(R'O)_3Si-R$ = modyfikowany trialkoksylian, R = organiczna grupa funkcyjna [9].

A.2.1. Kondensacja wspólna – organicznie modyfikowane krzemiany (ORMOSIL)

Metoda ta polega na wspólnej kondensacji trialkoksydu modyfikowanego grupami organicznymi $(R'O)_3SiR$ i tetraalkoksydu, takiego jak TMOS albo TEOS. Modyfikowane prekursorzy posiadają niehydrolizowalny podstawnik przy atomie krzemu. Modyfikowane prekursorzy krzemianowe z różnymi podstawnikami organicznymi R zastosowano do preparowania wielu materiałów o różnych strukturach i właściwościach.

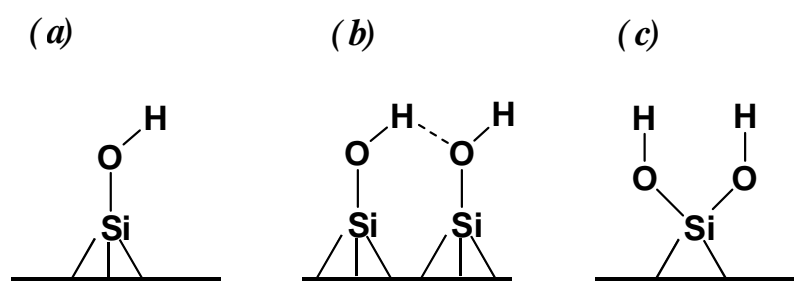
Często stosowanym modyfikowanym prekursorem jest metylotrietoksylan $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Chociaż reakcje hydrolizy i kondensacji metylotrietoksyilanu zachodzą szybko w warunkach kwasowych (z powodu małej przeszkody sterycznej grupy alkilowej w porównaniu z grupą alkoksyłową) [12], to jednak żelowanie jest trudniejsze, niż żelowanie roztworu zawierającego jedynie TEOS. Powodem jest nie tylko oczywista mniejsza liczba połączeń powstających w trakcie kondensacji, lecz również fakt, że polimeryzacja zhydrolizowanego metylotrietoksyilanu zachodzi jedynie poprzez eliminację wody, a nie alkoholu [13]. W konsekwencji stwierdzono, że dla mieszaniny reakcyjnej TEOS/ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, tworzenie dłuższych polimerowych łańcuchów jest utrudnione z powodu tworzenia i osadzania się krystalicznych wnęk (T_8) silseskwioksanu. To stanowi z kolei utrudnienie w otrzymywaniu materiałów optycznie przezroczystych z modyfikowanych trialkoksyilanów w procesie zol-żel w temperaturze pokojowej. Jednak problem ten można obejść przez zastosowanie dwustopniowej procedury hydrolizy i kondensacji [14]. Dzięki częściowej hydrolizie molekuł prekursora i w następstwie odparowaniu etanolu unika się tworzenia krystalicznych połączeń w postaci wnęk. Dalsza hydroliza takiej mieszaniny reakcyjnej prowadzi do utworzenia przezroczystej warstwy.

Za zastosowaniem metody kondensacji wspólnej przemawia fakt, że otrzymuje się materiał o dość jednorodnym rozmieszczeniu organicznych grup funkcyjnych wewnątrz kanałów krzemionki. Jednakże ten sposób modyfikacji krzemionek posiada szereg wad. Stopień uporządkowania struktury produktu maleje wraz ze wzrostem stężenia $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ w mieszaninie reakcyjnej. Ilość wolnych, organicznych grup funkcyjnych w kanałach krzemionki po syntezie jest w rzeczywistości mniejsza, niż by to odpowiadało początkowemu stężeniu trialkoksyilanu w mieszaninie reakcyjnej. Rosnące stężenie $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ w mieszaninie reakcyjnej sprzyja bowiem reakcjom homokondensacji, kosztem kondensacji wspólnej z obu prekursorami krzemionki, ze względu na ich różne szybkości reakcji hydrolizy i kondensacji. Poza tym, zwiększenie upakowania wprowadzonych grup organicznych może prowadzić do zmniejszenia średnic porów krzemionki, a tym samym redukcji jej pola powierzchni właściwej [9]. Powodem tego może być tworzenie wiązań poprzecznych między grupami organicznymi a grupami silanolowymi krzemionki. Tendencja do tworzenia wiązań poprzecznych występuje np. w przypadku krzemionki mezoporowatej SBA-15 zmodyfikowanej grupami aminopropyłowymi (z zastosowaniem APTES) w wyniku kondensacji wspólnej w środowisku kwasowym [10]. Sprotonowane w środowisku kwasowym grupy aminowe łatwo reagują z grupami silanolowymi krzemionki, tworząc jony obojnacze (dwubiegunowe) $\{-\text{NH}_3^+ \cdots \text{OSi}\}$, co utrudnia bezpośredni kontakt

molekuł surfaktanta tworzących templat z krzemianami i prowadzi do utworzenia mniej uporządkowanego układu kanałów. Problemem w metodzie kondensacji wspólnej może być również całkowite usunięcie surfaktanta z porów krzemionki mezoporowatej po zakończeniu syntezy. Stosuje się tutaj ekstrakcję zamiast kalcynacji. Ta ostatnia wprawdzie najskuteczniej usuwa molekuly surfaktanta, ale niszczy przy tym organiczną modyfikację krzemionki.

A.2.2. Szczepienie - organiczna modyfikacja powierzchni krzemionek

Kserożel krzemionkowy jest materiałem porowatym o złożonej strukturze z powiązаныmi ze sobą tetraedrami $[\text{SiO}_4]$. Na powierzchni porów występują grupy terminalne Si-O^- oraz grupy silanolowe Si-OH w różnych konfiguracjach. Wyróżnia się grupy silanolowe: *bliźniacze* (dwie grupy $-\text{OH}$ na tym samym atomie krzemu), *sąsiednie* (grupy $-\text{OH}$ na sąsiednich atomach krzemu oddalonych o jeden mostkujący atom tlenu) oraz *izolowane* (grupa $-\text{OH}$ na atomie krzemu nie związanym z żadnymi innymi grupami silanolowymi) – *rys. A.4*.



Rys. A.4. Grupy silanolowe na powierzchni krzemionki:

(a) izolowane, (b) sąsiednie, (c) bliźniacze.

Polarność i reaktywność powierzchni krzemionek w dużym stopniu zależy od zdolności wspomnianych grup do wzajemnego oddziaływania, czyli tworzenia wiązań wodorowych. Tworzenie tych wiązań zależy głównie od odległości pomiędzy dwiema sąsiednimi grupami silanolowymi i od ich ruchliwości. Ruchliwość grup silanolowych zależy od rodzaju połączeń na powierzchni. Grupy bliźniacze są położone zbyt blisko, aby

utworzyć wiązania wodorowe, grupy izolowane są zbyt daleko od siebie, natomiast sąsiednie grupy silanolowe są zaangażowane w wiązania wodorowe. Na odległość między dwiema odpowiednimi grupami hydroksylowymi dodatkowo wpływa także krzywizna powierzchni. Dlatego na powierzchniach wklęsłych wiązanie wodorowe jest ogólnie silniejsze niż na powierzchniach płaskich, czy też wypukłych.

Szczepienie polega na modyfikacji organicznej powierzchni porów wcześniej otrzymanych krzemionek mezoporowatych. Modyfikacja korzysta z reakcji kondensacji alkoksylanów z wolnymi grupami silanolowymi powierzchni krzemionki. Ten sposób funkcjonalizacji, przy zachowaniu odpowiednich warunków syntezy, pozwala utrzymać strukturę mezoporowatej krzemionki w jej pierwotnej postaci. Jednakże wiązanie grup organicznych wewnątrz porów krzemionki powoduje zmniejszenie ich rozmiarów lub też stopnia porowatości materiału krzemionkowego, a to zależy od rozmiaru grup organicznych obecnych w krzemionce oraz od ich ilości. Jeśli molekuly alkoksylanów w początkowej fazie modyfikacji reagują z powierzchnią krzemionki najpierw u wejścia do kanałów krzemionkowych, wówczas dyfuzja kolejnych modyfikujących molekuł do wnętrza porów jest utrudniona. Może to prowadzić do niejednorodnego rozmieszczenia grup organicznych oraz zmniejszenia ich koncentracji wewnątrz kanałów [9].

Przewaga szczepienia nad metodą kondensacji wspólnej polega na tym, że szczepienie pozwala otrzymać materiał całkowicie czysty, bez molekuł surfaktanta wewnątrz porów, z nienaruszonymi grupami organicznymi. Ta metoda wymaga bowiem, aby związki powierzchniowo czynne usunąć z porów krzemionki np. za pomocą kalcynacji, jeszcze przed reakcją szczepienia.

A.3. Charakterystyka materiałów otrzymanych metodą zol-żel

Analiza materiałów uzyskanych metodą zol-żel nie jest zadaniem prostym z dwóch głównych powodów: substraty różnią się od produktów, zarówno pod względem chemicznym jak i fizycznym, a poza tym dzięki niezwyklej wielofunkcyjności procedury zol-żel, otrzymane materiały (i ich prekursory) zajmują bardzo rozległy przedział właściwości fizycznych i chemicznych. Na przykład, prekursory są monomerami rozpuszczalnymi w różnych rozpuszczalnikach, natomiast ich reakcyjne produkty to nierozpuszczalne polimery. Końcowe produkty także mogą różnić się od siebie: mogą posiadać właściwości hydrofilowe albo hydrofobowe, być żelami albo szklami, cienkimi warstwami albo materiałami objętościowymi, materiałami nieorganicznymi względnie hybrydowymi, litymi albo porowatymi, twardymi względnie kruchymi. Mogą mieć różne stopnie usieciowania, w ich skład mogą wchodzić różne semimetale czy też metale, np. krzem, tytan, wanad, niob, a także ich mieszaniny. Dlatego też, by scharakteryzować te materiały w różnych aspektach, używa się różnorodnych technik chemicznych i fizycznych. Poniżej omówiono najważniejsze techniki pomiarowe stosowane w tej dziedzinie.

A.3.1. Charakterystyka chemiczna

A.3.1.1. *Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)*

Technika ^{29}Si NMR umożliwia analizę otoczenia chemicznego atomów krzemu w krzemianach, zarówno w stanie ciekłym jak i stałym. W krzemianach atomy krzemu wiążą się z czterema atomami tlenu usytuowanymi w narożach tetraedru. Kolejne tetraedry wiążą się ze sobą tymi tlenowymi narożami. W celu opisanego modelu podstawień wokół wybranego atomu krzemu używa się notacji Q^n , gdzie Q reprezentuje atom Si otoczony czterema atomami tlenu, a n oznacza liczbę atomów krzemu, z którymi jednostka Q jest związana [15]. I tak, Q^0 oznacza jednostki monomeryczne, Q^1 - grupy końcowe, Q^2 - grupy środkowe w łańcuchach (albo pierścieniach), Q^3 - punkty rozgałęzień, a Q^4 - w pełni wysyczone wiązania.

Sygnaly w widmach NMR charakteryzuje się za pomocą trzech parametrów: przesunięcia chemicznego, intensywności i szerokości linii. Przesunięcia chemiczne w widmach ^{29}Si NMR dla krzemianów zawierają się w przedziale od -60 do -120 ppm.

Monomeryczne jednostki Q^0 dają sygnał w widmie po stronie niskiego pola. Sygnał ten przesuwa się w kierunku wyższego pola, w przybliżeniu o 10 ppm dla każdego połączenia Si-O-Si tworzonego z atomem centralnym Si. Przesunięcia chemiczne dla ciała stałego wykazują dobrą korelację z przesunięciami chemicznymi widocznymi w widmach roztworów dla tych samych struktur krzemianowych.

Poszerzenie linii w widmach NMR dla ciała stałego wzrasta od Q^0 do Q^4 , odsłaniając różnorodność możliwych otoczeń chemicznych dla różnych atomów krzemu o jednakowej liczbie n [16]. Na podstawie widm NMR dla ciała stałego nie można odróżnić indywidualów z różnymi grupami –OR (gdzie R to alkil albo wodór) na atomie krzemu. Można to zrobić przez zbadanie odpowiedniego roztworu techniką NMR. Powodem jest fakt, że przed żelowaniem materiał zawiera indywidua o mniejszej masie molowej. Ponieważ intensywności sygnałów są proporcjonalne do liczby odpowiednich atomów, całkowanie względnych intensywności pików pozwala na uzyskanie rozkładu różnych jednostek strukturalnych.

A.3.1.2. Spektroskopia IR i Ramana

Spektroskopia w podczerwieni jest bardzo przydatna w badaniach zarówno kinetyki, jak i produktów procesu zol-żel. Za jej pomocą można śledzić hydrolizę i kondensację krzemianów. Wykazano, że przedział od 700 do 1800 cm^{-1} szczególnie nadaje się do badania hydrolizy TEOS [17]. Kataliza kwasowa tej ostatniej reakcji prowadzi do natychmiastowego zaniku specyficznych pasm przypisywanych drganiom podstawowym molekuł prekursora (966 i 792 cm^{-1}) oraz oscylacji wody przy 1650 cm^{-1} . Jednocześnie pojawiają się drgania podstawowe molekuł etanolu przy 880 cm^{-1} . W tym samym czasie przy 1160 i 1200 cm^{-1} ujawniają się drgania (Si-O-Si), wskazując na wczesne etapy tworzenia sieci żelowej. Rozwój sieci można również śledzić za pomocą pasma w przedziale 950-980 cm^{-1} , pochodzącego od drgań ν (Si-O-H), które zanika i jednocześnie przesuwa się w kierunku wyższych liczb falowych w miarę postępu procesu polikondensacji [18].

Wartość liczby falowej, przy której pasmo drgań szkieletowych ν (Si-O-Si) występuje w widmie fourierowskim IR (FTIR), zależy od stopnia połączeń poprzecznych w sieci krzemionkowej [19]. Dla gęstej sieci wiązań poprzecznych, która występuje w zasadowo katalizowanych żelach, pasma drgań (Si-O-Si) obserwuje się przy wyższych częstościach (1100 cm^{-1}), podczas gdy dla żeli katalizowanych kwasami, gdzie gęstość wiązań poprzecznych jest mniejsza, oscylacje występują przy 1030 cm^{-1} .

Obecność pasm przy około 1200 cm^{-1} wskazuje na stopień uporządkowania struktury w dalekim zasięgu. Dokładna wartość liczby falowej, przy której te oscylacje mają miejsce zależy od wielkości czynnika depolaryzacji g_l . Ponieważ wartość g_l opisuje kształt cząstek krzemianowych (0 dla struktur walcowych, 0,33 dla kulistych i 1,0 dla płytkowych), pasma tych drgań umożliwiają ocenę mikrostruktury danego materiału [20].

A.3.2. Charakterystyka fizyczna

A.3.2.1. Porozymetria w oparciu o adsorpcję azotu

Metoda oszacowania pola powierzchni ciał stałych z zastosowaniem adsorpcji fizycznej molekuł obojętnego gazu na ich powierzchni została opisana przez Langmuira. Adsorpcja fizyczna podlega siłom van der Waalsa-Londona. Opisuje się je za pomocą wielkości a/V^2 w równaniu van der Waalsa:

$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = RT \quad (1)$$

w którym b jest objętością zajmowaną przez molekuly gazu, a/V^2 jest poprawką na siły przyciągania pomiędzy molekułami gazu, gdzie a to stała charakterystyczna dla danego gazu.

Jeśli adsorpcja molekuł gazu mierzona jest w temperaturze znacznie przewyższającej temperaturę kondensacji, wtedy tworzy się jedynie monowarstwa. Za pomocą pomiaru ilości zaadsorbowanego gazu określa się pole molekularne w następujący sposób:

całkowite pole powierzchni = (liczba zaadsorbowanych molekuł gazu) · (pole zajęte przez jedną molekułę)

Przy wyprowadzeniu izotermy opisującej adsorpcję monowarstwy Langmuir przyjął następujące założenia:

- powierzchnia adsorbenta jest płaska,
- wszystkie punkty adsorpcji są energetycznie równoważne,
- zaadsorbowane molekuly gazu nie oddziałują wzajemnie ze sobą,
- zaadsorbowane molekuly gazu mają ustalone pozycje na powierzchni.

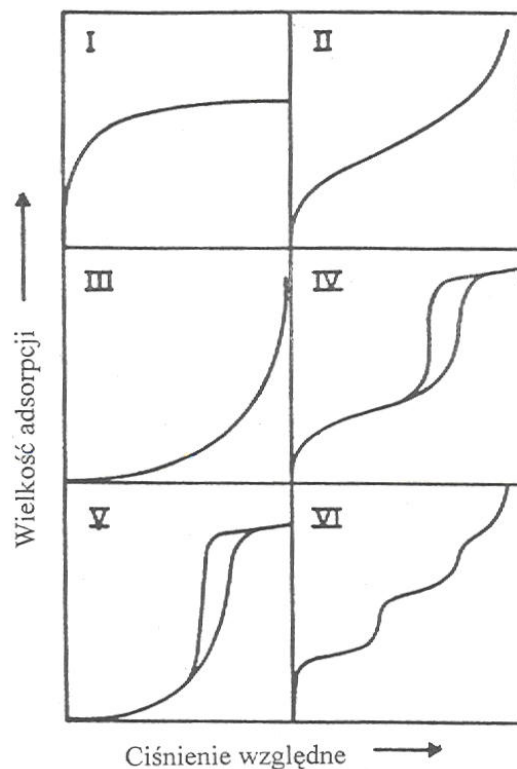
Jednak w praktyce założenia te są rzadko spełniane, gdyż powierzchnie nie są nigdy płaskie, a miejsca adsorpcji nie są energetycznie równoważne. Poza tym zaadsorbowane molekuly gazu oddziałują ze sobą, szczególnie silnie przy wielu warstwach oraz są bardzo ruchliwe. Zakładając jednorodność powierzchni, wprowadza się do wartości średniego ciśnienia błąd wielkości $p/p_0 < 0,05$, gdy natomiast pomija się boczne oddziaływanie pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami gazu powoduje się większe odchylenie dla wyższych ciśnień ($p/p_0 < 0,35$).

Brunauer, Emmet i Teller (BET) opracowali bardziej praktyczny model, który wprawdzie zachowuje jeszcze wspomniane wyżej założenia, lecz pozwala na adsorpcję wielu warstw. Ich założenia wymagają, aby siły adsorpcji działały w krótkim zasięgu, a ciepło adsorpcji pierwszej warstwy było wyższe niż dla następnych warstw. Założono również, że dla tych kolejnych warstw ciepło adsorpcji jest równe utajonemu ciepłu kondensacji gazu zaadsorbowanego.

Równanie izotermy adsorpcji polimolekularnej, zwane również równaniem BET przedstawia się następująco:

$$p/[v(p_0 - p)] = 1/v_m c + (c - 1) \cdot (p/p_0)/(v_m c) \quad (2)$$

gdzie: v jest objętością zaadsorbowanego gazu (w standardowej temperaturze i ciśnieniu), v_m to objętość (też w warunkach standardowych) gazu zaadsorbowanego w postaci monowarstwy, c jest równe $\exp(Q - L)/R$, w którym Q to ciepło adsorpcji pierwszej warstwy, a L to utajone ciepło kondensacji gazu; p/p_0 to względne ciśnienie gazu.



Rys. A.5. Sześć typów izoterm adsorpcji według klasyfikacji IUPAC. Wykresy są odwzorowaniem zależności funkcyjnej: objętość zaadsorbowanego gazu (wielkość adsorpcji) od ciśnienia względnego p/p_0 [21].

Izotermy adsorpcji są wykresami ilości gazu zaadsorbowanego w równowadze, w funkcji ciśnienia względnego w stałej temperaturze. Zwykle gazem tym jest azot w temperaturze wrzenia (77,4 K). **Rys. A.5** przedstawia sześć typów izoterm adsorpcji [21]. Izoterma typu I zwana izotermą Langmuira jest charakterystyczna dla adsorbentów mikroporowatych (rozmiar porów poniżej 2 nm), dla których równanie BET nie jest spełnione. Opisuje ona adsorpcję monomolekularną. Izotermy typu II i III występują dla adsorbentów makroporowatych, przy czym izoterma typu III jest rzadko spotykana i odpowiada bardzo słabym oddziaływaniom adsorbat-adsorbent. Izoterma typu VI charakteryzuje się etapową adsorpcją wielowarstwową na jednorodnej powierzchni nieporowatej. Dla materiałów mezoporowatych charakterystyczne są typy izoterm IV i V (izoterma typu V występuje rzadko i odpowiada słabym oddziaływaniom z adsorbatem). Izotermy IV i V posiadają pętlę histerezy, co jest związane z kondensacją kapilarną w mezoporach. Ten efekt tłumaczy równanie Kelvina, z którego wynika, że ciśnienie

odpowiadające odparowaniu z powierzchni zakrzywionych różni się od przypadku płaskiej powierzchni [22]. W związku z tym, szybkość desorpcji w porach może różnić się od szybkości adsorpcji, zależnie od rozmiaru i kształtu krzywizny. Znaczący to, że kształt izoterm może zależeć od rozkładu rozmiaru porów w materiale. Stosując równanie Kelvina:

$$p/p_0 = \exp(-2\sigma V_L/RT r) \quad (3)$$

można przeprowadzić eksperyment stopniowej desorpcji, aby otrzymać rozkład objętości porów w postaci wykresu zależności $\Delta V^0/\Delta r$ od średniego promienia porów \bar{r} .

A.3.2.2. Rozpraszanie niskokątowe (SAXS)

Rozpraszanie promieni rentgenowskich, neutronów i światła widzialnego przez próbki uzyskane metodą zol-żel dostarcza sporo informacji o strukturze tych materiałów. Charakter tej informacji zależy od wartości wektora rozpraszania, różnie oznaczanego: s , q albo K i równego $(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, gdzie θ to kąt rozpraszania. Niektórzy autorzy zamiast $\theta/2$ używają θ_{Bragg} i wolą definiować kąt rozpraszania jako $2\theta_{\text{Bragg}}$.

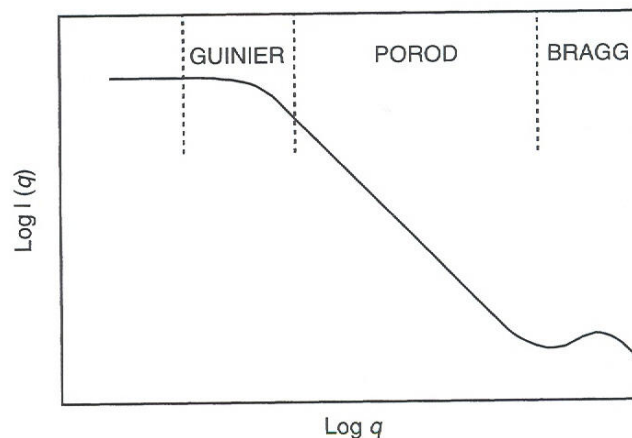
Dla dużych wartości wektora rozpraszania q , odległość $d = 2\pi/q = \lambda/(2\sin \theta_{\text{Bragg}})$. Dyfraktogramy materiałów amorficznych otrzymanych metodą zol-żel nie posiadają żadnych typowych ostrych pików dyfrakcyjnych, można jedynie uzyskać rozmyte rozpraszanie, z którego krzywe rozkładu radialnego wskazują na rozkład najbliższych sąsiednich atomów.

Guinier [23] wykazał, że przy bardzo małych kątach zmiana intensywności rozpraszania $I(q)$ spełnia z wektorem rozpraszania zależność:

$$I(q) \propto \exp(-R_g^2 q^2/3) \quad (4)$$

gdzie R_g jest promieniem ruchu wirowego. Dla układów monodispersyjnych wykres $\ln I(q)$ względem q^2 wskazuje na zależność liniową z nachyleniem $-R_g^2/3$, natomiast dla układów polidispersyjnych wykres tej zależności funkcyjnej przedstawia krzywą. Ponieważ promień ruchu wirowego jest definiowany jako $(I/m)^{1/2}$, gdzie I to moment bezwładności, a m jest masą cząstki, dostarcza on więc informacji o rozkładzie masy w cząstce w układzie zol-żel. Na przykład, różnica pomiędzy strukturami żeli katalizowanych kwasem albo zasadą (rys. A.1) wynika z faktu, że dla żeli powstałych dzięki katalizie zasadowej promień

ruchu wirowego nie zależy od rozcieńczenia, gdy tymczasem dla żeli pochodzących z katalizy kwasowej następuje wzrost promienia ruchu wirowego wraz z rozcieńczeniem. Tłumaczy się to splątaniem łańcuchów polimerowych w bardziej stężonych żelach w przypadku układu katalizowanego kwasem. W wyniku rozcieńczenia łańcuchy ulegają rozplątaniu, co prowadzi do powstania konformacji bardziej rozciągniętej o dużym promieniu ruchu wirowego. Natomiast gęsto usieciowane cząstki żelu po katalizie zasadowej nie ulegają rozplątaniu i dlatego nie wykazują zależności promienia ruchu wirowego od stężenia [24].



Rys. A.6. Ogólny kształt krzywej SAXS dla materiału otrzymanego metodą zol-żel [1].

Pomiędzy tymi skrajnymi przypadkami intensywność rozpraszania zanika ze wzrostem wektora rozpraszania według prawa potęgowego, znanego jako sfera Poroda:

$$I(q) \propto q^P \quad (5)$$

gdzie P jest liczbą ujemną zwaną nachyleniem Poroda (**rys. A.6**). Sfera ta dostarcza informacji o naturze struktury wewnętrznej cząstek preparowanych metodą zol-żel. Wielofunkcyjne centra, takie jak atomy krzemu z czterema wiązaniami polimerowymi tworzą usieciowane struktury fraktalne [25]. Krystaliczne ciała stałe uporządkowane w dalekim zasięgu wykazują wzrost masy proporcjonalny do objętości próbki, w ten sposób dla przedmiotu kulistego o promieniu r masa wzrasta jak r^3 . W przypadku krzemianów

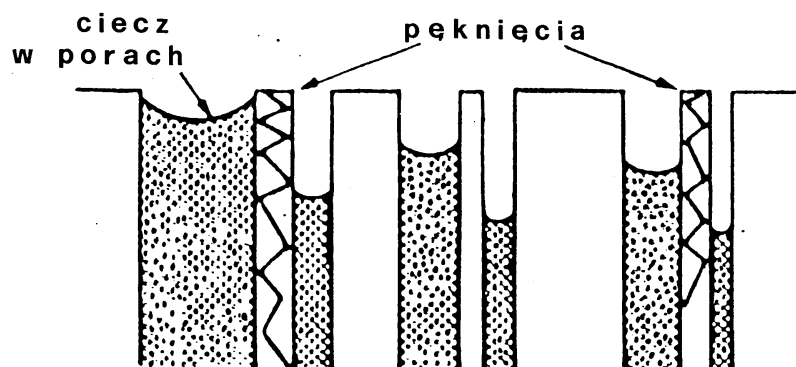
uzyskanych metodą zol-żel, z powodu zwiększonej możliwości sieciowania i związanymi z tym przeszkodami sterycznymi rosnącymi wraz ze wzrostem rozmiaru, otrzymuje się struktury, które stają się mniej lite w trakcie wzrostu. W takim układzie dla fraktala masowego masa rośnie z mniejszą potęgą niż 3 (najczęściej pomiędzy 1 a 3) i w ten sposób nachylenie Poroda przyjmuje wartości od -1 do -3. Sieciowanie może też prowadzić do tworzenia struktur o specyficznej powierzchni - jak kartka papieru zmięta w kształt piłki. W tym przypadku nachylenie Poroda zawiera się w przedziale między -3 a -4, a odpowiednia struktura jest znana jako fraktal powierzchniowy. Rozmiar fraktala powierzchniowego wynosi $(6-P)$; $P = 3$ odpowiada strukturze litej, a $P = 4$ odnosi się do fraktali o gładkiej powierzchni. Badania tego typu nad krzemionkami preparowanymi z TEOS metodą zol-żel w różnych warunkach (katalizowane kwasem albo zasadą) pokazują szeroki wachlarz zachowań od nachyleń około -2 dla układów z fraktalem masowym, poprzez zupełnie lite układy fraktali masowych o nachyleniu równym -3, aż do fraktali powierzchniowych o nachyleniu z przedziału od ponad -3 do -4 dla gładkich cząstek koloidalnych.

A.4. Zastosowanie krzemianów syntezowanych metodą zol-żel – materiały optyczne

Technologia zol-żel stanowi alternatywny sposób produkcji ceramiki i szkła. W porównaniu z tradycyjnymi technikami, metoda od zolu do żelu posiada liczne zalety, co czyni ją atrakcyjną w produkcji materiałów odpowiednich do specyficznych zastosowań. Główną zaletą jest tu niska temperatura procesu zol-żel, dzięki czemu ciała stałe niemetaliczne, nieorganiczne mogą być produkowane w temperaturach znacznie niższych, niż te wymagane w tradycyjnych metodach. To pozwala na unieruchamianie molekuł organicznych i polimerów, co w rezultacie daje materiały o dodatkowej funkcjonalności, niemożliwej do uzyskania w inny sposób. Kolejną zaletą jest fakt, iż materiały te otrzymywane są z roztworu, co pozwala na wygodną produkcję warstw i materiałów objętościowych o każdym możliwym kształcie. Trzecią istotną zaletą metody zol-żel jest to, że przy jej użyciu mogą powstawać materiały porowate, których rozkłady rozmiarów porów można kontrolować, zarówno manipulując składem chemicznym substratów, jak i zmieniając warunki procesu.

A.4.1. Szklą niedomieszkowane

Obecne technologie komunikacyjne i informatyczne są zależne od przesyłania sygnałów optycznych przy użyciu m.in. technologii laserowej, światłowodów i optyki nieliniowej (z ang. *non-linear optics*, *NLO*). Niskotemperaturowa metoda zol-żel jest szeroko wykorzystywana do produkcji takich optycznych składników [26,27]. Dzięki możliwości otrzymania za pomocą metody zol-żel najróżniejszych kształtów jest ona szczególnie przydatna do produkcji soczewek. Jednak w produkcji soczewek natknięto się na kilka problemów, takich jak na przykład ich pękanie w trakcie suszenia żelu (*rys. A.7*) i rozdęcie w czasie przejścia zol-żel. Problemy te można ominąć przez dodanie koloidalnej krzemionki do hydrolizującego roztworu TEOS. Zwiększona tym sposobem porowatość materiału sprawia, że napięcie kapilarne maleje w trakcie procesów suszenia i spiekania. Stosując tę metodę można wyprodukować duże kawałki szkła bez pęknięć [28].



Rys. A.7. Gdy pory o niejednakowej średnicy wypełnione są cieczą, powoduje to nierównomierny rozkład sił pochodzących od ciśnienia kapilarnego, co w konsekwencji powoduje pękanie suszonego żelu.

Do mieszania alkoksydów krzemu z wodą można użyć ultradźwięków, w ten sposób uzyskuje się klarowny roztwór [29]. W trakcie tej procedury tworzą się pęcherzyki, w których alkoksyd i woda reagują w fazie pary. Takie roztwory szybko żelują tworząc tzw. *sonozele*, które cechują się subtelną, jednorodną porowatością i stanowią materiały o właściwościach optycznych nieliniowych [30,31]. Zastosowanie ultradźwięków (sonikacji) jest również bardzo przydatne w celu uzyskania molekularnych dyspersji domieszek.

A.4.2. Szkła domieszkowane

Możliwość pułapkowania związków ograniczonych w szkłe podczas procesu zol-żel pozwala na uzyskanie olbrzymiej liczby funkcji tych materiałów, począwszy od akcji laserowej [32], poprzez fotoluminescencję, fotochemiczny *hole burning* [33], fotochromizm [34], optyczne zjawisko nieliniowe [35], a skończywszy na wzmocnieniu kontrastowania. Matryce preparowane metodą zol-żel posiadają specyficzne właściwości, które wspomagają funkcjonalność materiałów otrzymanych z ich udziałem.

Większość molekuł organicznych stosowanych do celów optycznych ulega fotodegradacji. Avnir i współpracownicy wykazali, że molekuly barwnika są stabilizowane przez spułapkowanie w matrycy krzemionkowej, najprawdopodobniej dzięki zahamowaniu ich aglomeracji [36]. Możliwość izolowania molekuł organicznych po spułapkowaniu w matrycy krzemionkowej przynosi czasem korzyści w zakresie ich funkcjonalności. Na przykład, monokation *Oxazina-170* ma wspaniałe właściwości laserowe, lecz często tworzy dimery o słabej fotoaktywności. Do dimeryzacji nie dochodzi natomiast, gdy

molekuły tego barwnika spułapkuje się w matrycy krzemionkowej uzyskanej metodą zol-żel. Co więcej, za pomocą zmian w procedurze preparatywnej można optymalizować współczynnik absorpcji tego barwnika w szkle [37].

Prekursory stosowane w metodzie zol-żel mogą zmieniać funkcję substancji spułapkowanych. Przykładem są tu unieruchomione w matrycy krzemionkowej spiropirany wykazujące zjawisko fotochromizmu [1]. Podczas przejścia żel-kserożel fotochromizm kompletnie zanika w końcowym etapie tworzenia kserożelu. Takie zjawisko jest odbiciem polarności ośrodka i zmniejszającej się swobody rotacji molekuł barwnika we wnękach krzemionki. Barwnik spułapkowany w żelu otrzymanym z udziałem etylotrimetoksysilanu wykazywał normalny fotochromizm. W tym przypadku barwnik został spułapkowany w niepolarnym otoczeniu, w którym matryca z powodu ograniczonej możliwości sieciowania etylotrimetoksysilanu w porównaniu z TMOS, pozwalała na dostatecznie dużą ruchliwość związaną ze zjawiskiem fotochromizmu. Z kolei żele preparowane przy użyciu TMOS i PDMS powodują odwrócony fotochromizm. Podejrzewa się, że wprowadzenie liniowego PDMS znosi częściowo wiązania poprzeczne pochodzące od TMOS, prowadząc do tworzenia wnęk o dostatecznie dużych rozmiarach, by umożliwić zjawisko fotochromizmu. Jednak w tym przypadku molekuły barwnika są spułapkowane w polarnym ośrodku, co pozwala na odwrócony efekt fotochromowy.

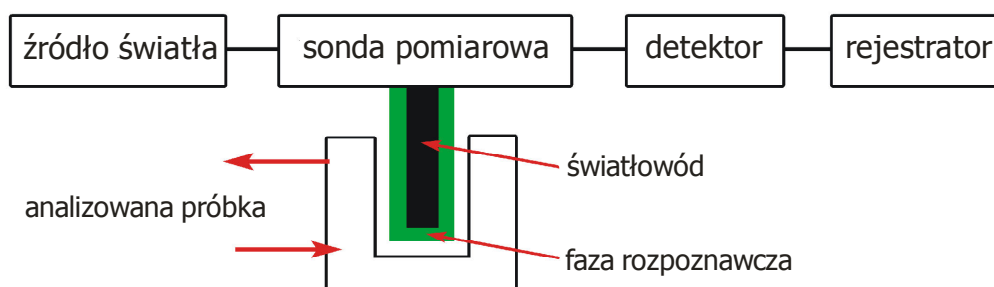
A.5. Optyczne sensory chemiczne

Sensor chemiczny to urządzenie, które przetwarza informację chemiczną na sygnał użyteczny analitycznie. Informacja chemiczna może pochodzić od reakcji chemicznej oznaczanego składnika lub od fizycznej właściwości badanego systemu. Chemiczny sensor składa się z dwóch podstawowych elementów: chemicznie selektywnej warstwy receptorowej, czyli tzw. *fazy rozpoznawczej* oraz elementu przetwarzającego. W części receptorowej sensora informacja chemiczna przekształcana jest w formę energii, która następnie jest mierzona przez przetwornik. Głównym zadaniem przetwornika jest przekształcenie mierzonego parametru na sygnał: elektryczny, optyczny albo akustyczny. Sensory chemiczne klasyfikuje się według typu zastosowanego przetwornika na cztery podstawowe kategorie: termiczne, masowe, elektrochemiczne i optyczne.

Sensor chemiczny określany jest wieloma parametrami użytkowymi. Obok podstawowych, takich jak dokładność i powtarzalność, występują parametry analityczne, takie jak:

- ◆ selektywność – zdolność sensora do wykrywania jednego chemicznego składnika w obecności innych;
- ◆ czułość – minimalna wartość sygnału na jednostkę stężenia, co odpowiada najmniejszemu stężeniu analizowanej substancji, przy którym powstaje mierzalny sygnał;
- ◆ czas odpowiedzi – to czas, który upływa od momentu wprowadzenia fazy rozpoznawczej do roztworu substancji analizowanej, do pojawienia się mierzalnego sygnału;
- ◆ granica oznaczalności – stężenie, w którym średnia wartość mierzonego sygnału jest równa wartości dwóch odchyłeń standardowych;
- ◆ czas życia – okres czasu poprawnie działającego sensora z zaznaczeniem trybu stosowania (przechowywanie, w użyciu) [38].

Optyczny sensor chemiczny jest urządzeniem optoelektronicznym, złożonym z następujących elementów: źródła światła (najczęściej jest to laser), przewodzącego układu optycznego (światłowodu), sondy pomiarowej (fragmentu światłowodu z unieruchomioną na nim fazą rozpoznawczą), detektora (spektrofotometru albo spektrofluorymetru) oraz rejestratora (komputera). Schemat blokowy optycznego sensora chemicznego został przedstawiony na *rys. A.8*.



Rys. A.8. Schemat blokowy optycznego sensora chemicznego.

W sensorach optycznych stosuje się promieniowanie elektromagnetyczne do wygenerowania analitycznego sygnału, który jest następnie przetwarzany przez element przetwornikowy na końcowy sygnał elektryczny. Sensory te mierzą wartości różnych parametrów optycznych, takich jak absorbancja, reflektancja, luminescencja, obejmujące obszary widma z zakresu UV-vis, NIR, IR. Możliwe są pomiary nie tylko intensywności promieniowania, ale także innych właściwości, takich jak: współczynnik załamania, rozproszenie, dyfrakcja, polaryzacja, czy czasy zaniku luminescencji [39,40].

Spośród wielu sensorów chemicznych, te działające w oparciu o zjawisko fluorescencji odgrywają szczególnie ważną rolę w rozpoznaniu chemicznym. Obecnie stosuje się liczne mikroskopowe i spektroskopowe techniki fluorescencyjne bazujące na czasach zaniku, anizotropii, transferze energii, czy też intensywności emisji fluorescencyjnych próbek. Metoda z udziałem fluorescencji jest bardzo czuła (w specjalnych warunkach możliwa jest detekcja nawet pojedynczych molekuł), niedroga i łatwa technicznie do zrealizowania. Metody fluorescencyjne nie wymagają obecności odnośnika, a w trakcie pomiaru nie następuje zniszczenie substancji analizowanej [41,42].

A.5.1. Faza rozpoznawcza optycznego sensora chemicznego

Faza rozpoznawcza optycznego sensora chemicznego składa się z *nośnika* oraz z unieruchomionych w nim molekuł substancji (spełniającej rolę wskaźnika) zwanej *chemosensorem*. W fazach rozpoznawczych większości sensorów optycznych chemosensor unieruchomiony jest na nośniku stałym, którym mogą być różnego rodzaju krzemionki albo organiczne materiały polimerowe. Jednak wiele chemosensorów ulega fotodegradacji w trakcie naświetlania, a matryca wpływa zazwyczaj na jej stopień.

Stwierdzono, że molekuły chemosensorów unieruchomionych w porowatych nośnikach krzemionkowych, a więc w otoczeniu nieorganicznym, wykazują większą fotostabilność, niż chemosensory umieszczone w polimerach organicznych [40]. Łagodne warunki przebiegu procesu zol-żel i chemiczna bierność krzemionek sprawiają, że materiały te są doskonałymi nośnikami do immobilizacji wielu molekuł organicznych, organometalicznych i biologicznych. Porowate nośniki krzemionkowe są termicznie i mechanicznie stabilne, nie ulegają fotodegradacji i mogą być przezroczyste dla promieniowania o długości fali powyżej 250 nm. To wszystko sprawia, że tego rodzaju krzemionki stanowią odpowiedni materiał do zastosowań optycznych.

Metoda zol-żel pozwala uzyskać materiały krzemionkowe o różnych kształtach, m.in. próbki monolityczne, proszki, cienkie warstwy, włókna. Cienkie warstwy nośników krzemionkowych (zazwyczaj o grubości $< 1 \mu\text{m}$) naniesione na światłowody, czy też płaskie falowody za pomocą technik *spin-coating*, *dip-coating* oraz *spray-coating*, stanowią szczególnie atrakcyjne rozwiązanie, gdyż ich zastosowanie pozwala na skonstruowanie urządzeń sensorowych miniaturowej wielkości [39].

Tradycyjne nośniki otrzymane metodą zol-żel mają nieuporządkowaną, amorficzną strukturę wewnętrzną, co ogranicza dyfuzję molekuł reagentów do wnętrza porów, ze względu na duży udział porów o zbyt małej średnicy. Dlatego też obecnie stosuje się na szeroką skalę mezostrukturalne materiały porowate, posiadające pory o wąskim rozkładzie średnic, mieszczących się w zakresie wielkości mezo, czyli od 2 do 50 nm. Najbardziej popularnymi materiałami mezoporowatymi są krzemionki typu MCM (z ang. *Mobil Composition of Matter*), zsyntezowane po raz pierwszy w 1992 roku przez naukowców firmy Mobil. Nośniki te otrzymuje się metodą zol-żel z użyciem surfaktanta albo kopolimeru blokowego tworzącego templat. Posiadają one uporządkowaną, jednorodną strukturę o średnicy porów ok. 3 nm, dużą porowatość (objętość kanałów ok. $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz ogromne pole powierzchni właściwej (do ok. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Te cechy sprawiają, że materiały mezoporowate stanowią idealny nośnik dla fazy rozpoznawczej optycznego sensora chemicznego [41].

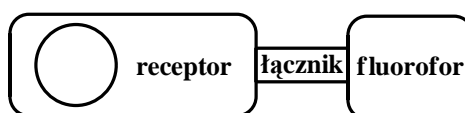
Są trzy metody unieruchamiania molekuł chemosensorów w matrycach, czy nośnikach krzemionkowych: impregnacja, która prowadzi do adsorpcji molekuł w porowatej krzemionce, domieszkowanie, czyli unieruchomienie chemosensora w żelującym zolu krzemionkowym podczas syntezy matrycy, oraz kowalencyjne kotwiczenie, polegające na utworzeniu wiązania kowalencyjnego między molekułą chemosensora a powierzchnią krzemionkowego nośnika. Najlepszej jakości fazy

rozpoznawcze powstają po zastosowaniu tej ostatniej metody, ponieważ kowalencyjne związanie chemosensora z krzemionką znacznie zwiększa trwałość układu, eliminując wypłukiwanie molekuł chemosensora w trakcie analizy w środowisku wodnym [40,41].

Kowalencyjne związanie molekuły chemosensora z powierzchnią krzemionki wymaga, by oba te składniki posiadały odpowiednie grupy funkcyjne, które reagując ze sobą utworzyłyby wiązanie chemiczne. Jedną z możliwości jest wyposażenie molekuł chemosensora w grupy alkoksylowe. Połączenie nastąpiłoby po przeprowadzeniu reakcji kondensacji między grupami alkoksylowymi chemosensora a silanolowymi na powierzchni krzemionki. Jednak bardziej popularną (i często łatwiejszą preparatywnie) metodą jest wcześniejsze zmodyfikowanie nośnika krzemionkowego organicznymi grupami funkcyjnymi, które są zdolne do reakcji z odpowiednimi grupami chemosensora.

A.5.2. Chemosensor

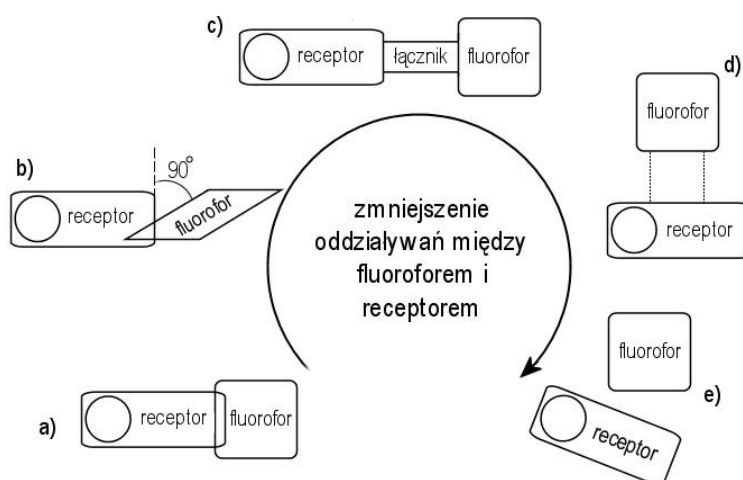
Najprostszy chemosensor to dwufunkcyjny układ molekularny, w którym grupa receptorowa (ligandowa), działająca selektywnie na dany analit, połączona jest z grupą zdolną do sygnalizowania interakcji między receptorem a analitem. Interakcję sygnalizuje widoczna zmiana właściwości grupy sygnalizującej, np. właściwości spektroskopowych. Ze względu na sposób odpowiedzi optycznej takich dwufunkcyjnych chemosensorów, czy to w oparciu o zjawisko absorpcji optycznej w zakresie UV-vis, czy też luminescencji wyróżnia się, odpowiednio: chemosensory absorpcyjne, fluorescencyjne i fosforescencyjne. Gdy grupą sygnalizującą chemosensora jest *fluorofor* [43], to zmiana jego widma fluorescencji wskazuje na oddziaływanie grupy receptorowej z substratem. Zazwyczaj pomiędzy receptor a fluorofor wprowadza się tzw. *łącznik* (z ang. *spacer*), często jest to krótki łańcuch alifatyczny. **Rys. A.9** przedstawia schemat budowy prostego chemosensora fluorescencyjnego.



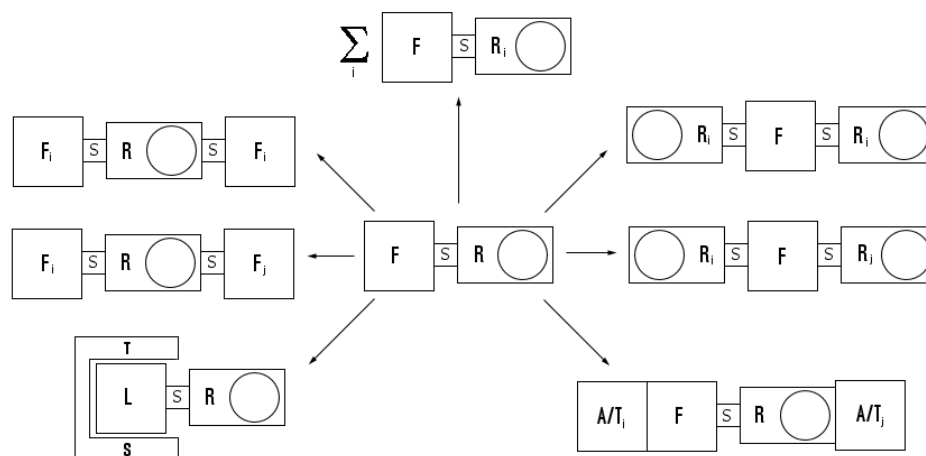
Rys. A.9. Schemat budowy chemosensora fluorescencyjnego.

Zjawisko fluorescencji często wykorzystuje się do badania zmian zachodzących w molekułach chemosensorów w wyniku ich skompleksowania z analitami. Główną zaletą jest tu duża czułość fluorescencji, dzięki której można rejestrować widma dla bardzo niskich stężeń substancji badanej. Na przykład, zastosowanie grup antrylowych jako fluoroforów umożliwia analizowanie roztworów o bardzo małym stężeniu jonów miedzi(II) (nawet rzędu 10^{-9} M) [44,45]. Skompleksowanie analitu (np. jonów metalu) powoduje podwyższenie albo obniżenie intensywności fluorescencji grup fluoroforowych chemosensora. Natomiast jeśli fluorofor wcześniej nie wykazywał emisji promieniowania, to po skompleksowaniu może pojawić się zjawisko fluorescencji.

Obecnie syntezuje się wiele rodzajów chemosensorów fluorescencyjnych, wśród nich są chemosensory o prostej budowie, złożone z jednej grupy fluoroforowej i jednego receptora (*rys. A.10*). Wśród molekularnych struktur fluoryzujących typu „fluorofor-receptor”, oprócz typowego chemosensora [*rys. A.10(c)*], wyróżniamy takie m.in. formy: integralną – fluorofor i receptor połączone ze sobą bezpośrednio, bez łącznika [*rys. A.10(a)*]; ortogonalną – fluorofor i receptor ustawione do siebie pod kątem 90° [*rys. A.10(b)*]; pseudointramolekularną – fluorofor i receptor związane słabymi oddziaływaniami, np. wiązaniem wodorowym [*rys. A.10(d)*]; intermolekularną – fluorofor i receptor występują jako oddzielne indywidua [*rys. A.10(e)*]. Używane są również układy bardziej złożone, jak: dwureceptorowe, dwufluoroforowe i inne (*rys. A.11*) [46].



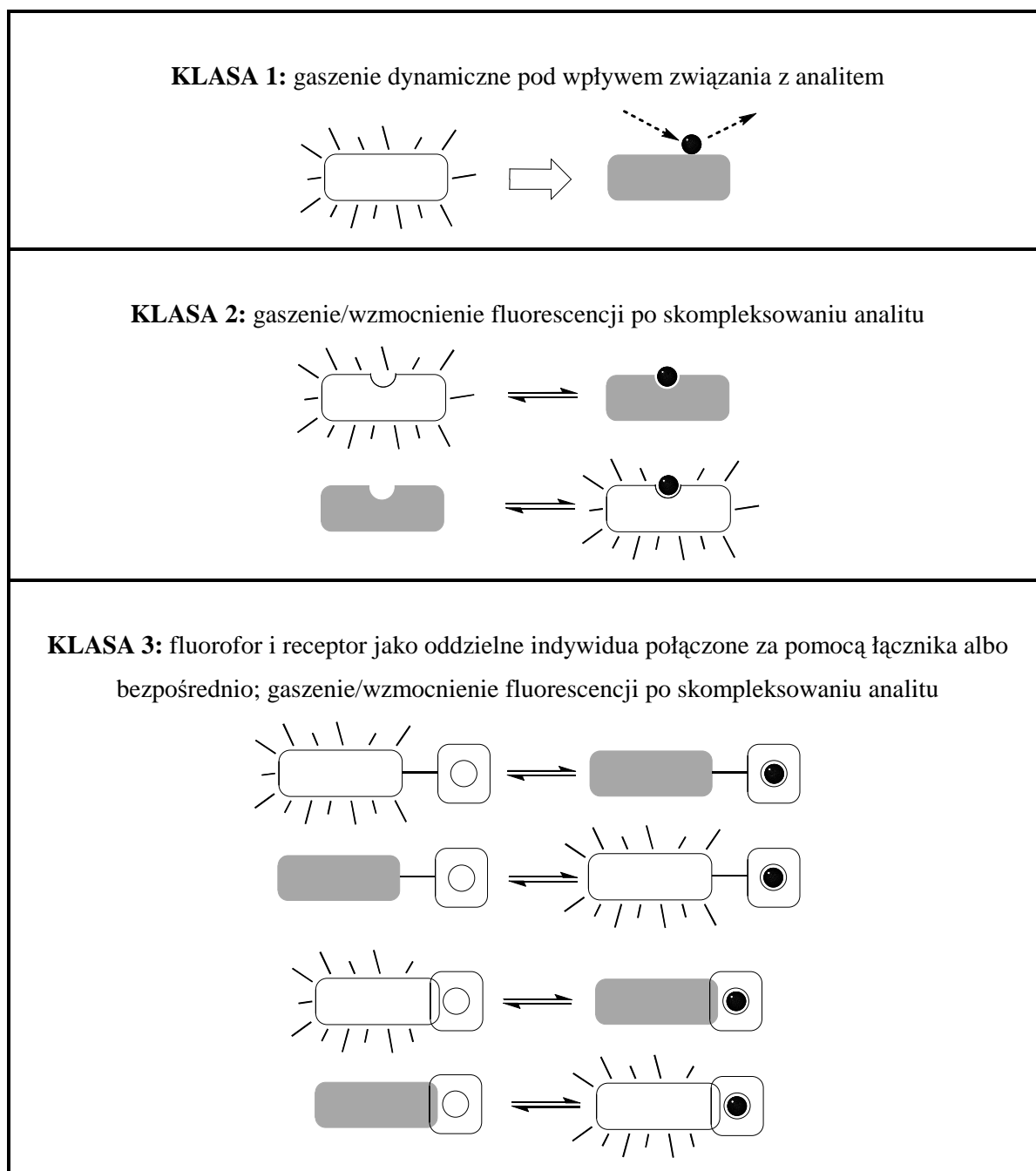
Rys. A.10. Schematy struktur chemosensorów fluoryzujących typu „fluorofor-receptor” [46].



Rys. A.II. Schematy rozbudowanych molekularnych układów chemosensorowych typu „fluorofor-łącznik-receptor”. Oznaczenia: F – fluorofor, S – łącznik, R – receptor, A/T – grupa kotwicząca (wiążąca z nośnikiem), L – luminofor (fosfor albo fluorofor), TS – osłona [46].

Chemosensory fluorescencyjne można również podzielić ze względu na sposób oddziaływania z analitem. Według pierwszego podziału wśród chemosensorów fluorescencyjnych wykrywających jony lub molekuly (*rys. A.12*), wyróżnia się trzy klasy [47]:

- 1** – chemosensory, których fluorescencja ulega gaszeniu dynamicznemu w wyniku związania się z analitem (np. O_2 , Cl^-);
- 2** – chemosensory odwracalnie wiążące się z analitem (np. H^+ , jonami metali), w tym przypadku fluorescencja może być zarówno gaszona jak i wzmacniona;
- 3** – chemosensory złożone z fluorofora i receptora połączonych za pomocą łącznika albo bezpośrednio; zmiany właściwości grupy fluoroforowej (gaszenie lub wzmacnianie fluorescencji) po skompleksowaniu analitu przez receptor, następują w wyniku fotoindukowanych procesów (np. przeniesienia elektronu, przeniesienia ładunku, przeniesienia energii, tworzenia/zaniku ekscimeru lub ekscipleksu).



Rys. A.12. Główne klasy chemosensorów fluorescencyjnych dla jonów albo molekuł [47].

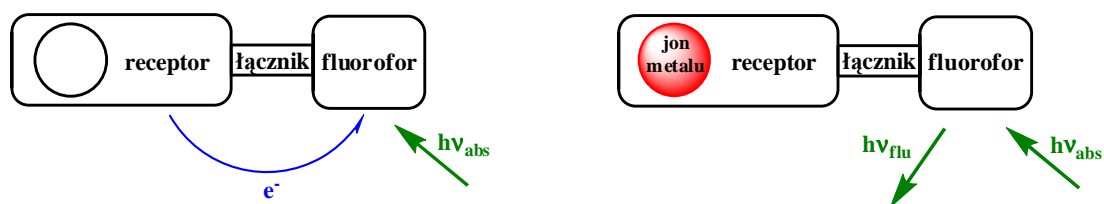
Oddzielnie sklasyfikowano chemosensory fluorescencyjne służące do wykrywania jonów metali [48]. Wyróżnia się tutaj pięć typów fluorojonoforów:

- 1 - fluorofor i receptor stanowią jedno indywiduum;
- 2 - fluorofor i receptor są bezpośrednio ze sobą sprzężone;

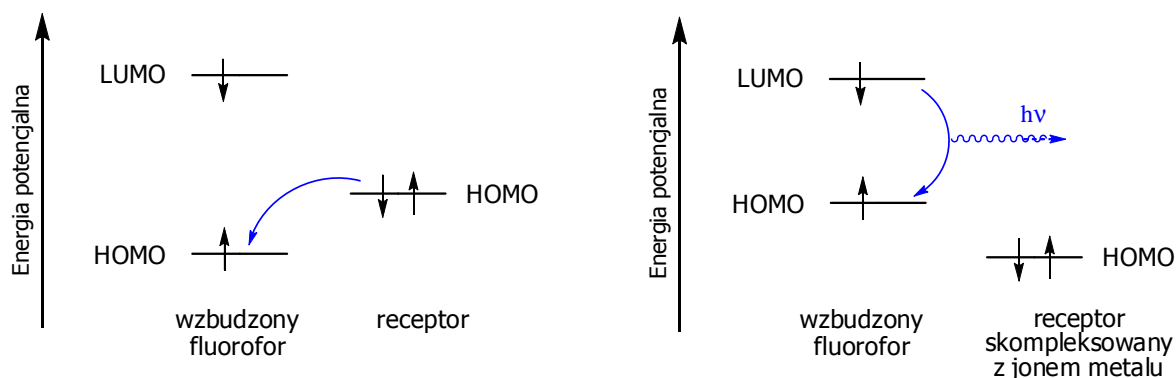
- 3 - układ fluorofor-łącznik-receptor, w którym jednostka kompleksująca (receptor) i sygnalizująca (fluorofor) oddzielone są za pomocą łącznika;
- 4 - w którym jednostki fluorofora i receptora mogą tworzyć wewnątrzcząsteczkowy ekscimer lub ekscipleks, a skompleksowanie jonu metalu powoduje duże zmiany geometrii molekuly, tym samym zwiększając lub zmniejszając stosunek emisji ekscimeru do emisji monomeru;
- 5 - gdzie odwracalna reakcja zazwyczaj słabo fluoryzującego chemosensora z jonem metalu ulegającym reakcjom redoks prowadzi do utworzenia silnie fluoryzującego produktu.

A.5.3. Zjawisko fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET)

Zjawisko PET odgrywa bardzo ważną rolę m.in. w rozpoznawaniu jonów metali przez molekuly chemosensora. Chemosensory działające w oparciu o zjawisko PET składają się z grupy fluoroforowej przyłączonej kowalencyjnie do receptora za pomocą niesprężonego z tymi grupami łącznika (rys. A.13). Grupa receptorowa składa się zazwyczaj z trzeciorzędowej aminy, której donorowy atom azotu bierze udział w koordynacji kationu. W nieskompleksowanym chemosensorze orbital HOMO wolnego receptora posiada wyższą energię niż w połowie zapełniony orbital HOMO wzbudzonego fluorofora (rys. A.14). Ta różnica energii ułatwia przeniesienie elektronu od receptora do wzbudzonej grupy fluoroforowej, co powoduje gaszenie fluorescencji. Natomiast po skompleksowaniu jonu metalu, poziom HOMO obsadzony przez parę elektronową receptora jest położony niżej niż HOMO wzbudzonego fluorofora. W tym przypadku wzbudzony elektron z poziomu LUMO grupy fluoroforowej przechodzi do stanu podstawowego tracąc energię na sposób promienisty, co powoduje znaczne wzmocnienie fluorescencji [49].



Rys. A.13. Schemat działania chemosensora PET dla jonów metali [50,51].

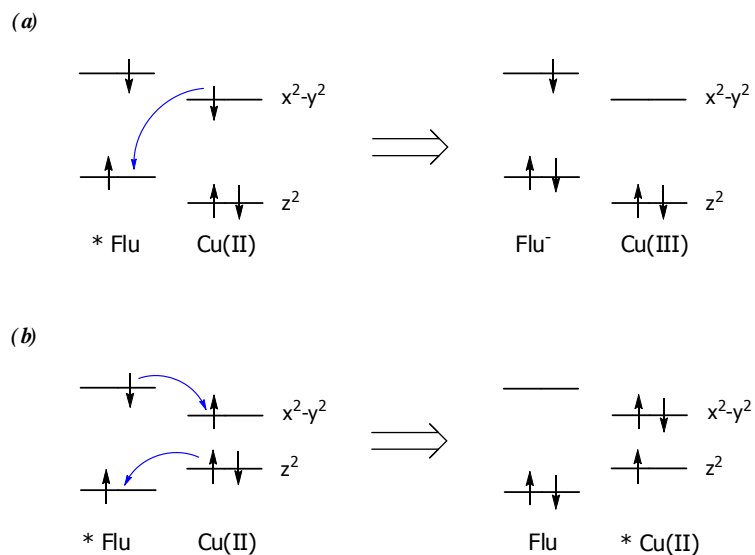


Rys. A.14. Diagramy energii orbitali molekularnych grup fluoroforowej i receptorowej chemosensora PET, przed i po skompleksowaniu jonu metalu [48,52].

Wyróżnia się także *odwrotne zjawisko PET*. W tym przypadku nieskompleksowany chemosensor wykazuje fluorescencję, a koordynacja jonu metalu powoduje gaszenie fluorescencji grupy fluoroforowej. Szczególne zdolności do gaszenia fluorescencji fluoroforów posiada jon miedzi(II) [53].

Chemosensory fluorescencyjne czułe na jony metali przejściowych są najczęściej zbudowane z fluorofora (grupy aromatycznej) połączonego z wieloatomowym układem receptorowym zawierającym donorowe atomy azotu lub tlenu. Szczególnie grupy aminowe i amidowe wykazują dużą skłonność do kompleksowania z jonami metali bloku *d*.

Skompleksowanie jonu metalu przejściowego może spowodować bezpromienistą dezaktywację wzbudzonego fluorofora według dwóch różnych mechanizmów: PET oraz przeniesienia energii zgodnie z mechanizmem Dextera (*rys. A.15*). Metale przejściowe posiadają dużą zdolność utleniająco-redukującą, więc przeniesienie elektronu może nastąpić bezpośrednio od fluorofora do skoordynowanego jonu metalu, bądź odwrotnie. Wobec tego, jako receptor należałoby wybrać ligand umożliwiający reakcję redoks z jonem metalu. Mechanizm przeniesienia energii związany jest z konfiguracją elektronową jonów metali bloku *d*, czyli z obecnością pustego lub zapełnionego w połowie orbitala o energii niższej od energii poziomu HOMO wzbudzonego fluorofora. Jony metali, takie jak Cu^{2+} i Ni^{2+} mogą brać udział w mechanizmie przeniesienia energii dzięki temu, że posiadają puste albo zapełnione w połowie orbitale o dogodnej energii [54].



Rys. A.15. Gaszenie emisji wzbudzonej grupy fluoroforowej przez jony miedzi(II) według mechanizmu: (a) PET, (b) fotoindukowanego przeniesienia energii [54].

O rodzaju mechanizmu gaszenia emisji decyduje też struktura chemosensora. Duże znaczenie mają tu właściwości łącznika wiążącego receptor z fluoroforem, takie jak sztywność, a przede wszystkim zdolność do przenoszenia elektronów.

B. PRZEGLĄD LITERATURY

B.1. Molekuły chemosensorów w matrycach krzemionkowych jako materiały rozpoznawcze dla jonów metali

Obecnie prowadzi się wiele badań nad właściwościami optycznymi chemosensorów w matrycach krzemionkowych i zastosowaniem tych układów w sensorach selektywnie rozpoznających jony metali, aniony, czy też neutralne molekuły (np. gazów). Sensory te odgrywają bardzo ważną rolę w analizie jakościowej i ilościowej m.in. w medycynie, monitoringu środowiska oraz w kontroli przebiegu procesów w różnych gałęziach przemysłu. Wcześniej stosowano prawie wyłącznie tzw. sensory molekularne, czyli chemosensory rozpuszczone w wodzie lub w polarnych rozpuszczalnikach. Jednak sensory te mogą być użyte tylko jednokrotnie, a dodatkowo niekorzystne jest to, że zanieczyszczają badaną próbkę [55,56]. Dogodnym rozwiązaniem jest więc chemiczna immobilizacja molekuł chemosensorów na nośnikach stałych, w szczególności na krzemionkach. Uzyskuje się wtedy materiał wielokrotnego użytku, badane próbki nie ulegają zanieczyszczeniu, a co najważniejsze stały element rozpoznawczy może być łatwo wbudowany do różnego rodzaju miniaturowych urządzeń monitorujących.

W preparowanych elementach rozpoznawczych nośniki krzemionkowe występują w różnej postaci. Stosuje się m.in. nanocząstki i nanorurki krzemionkowe, krzemionkę amorficzną i mezoporowatą w postaci cienkich warstw, proszków, próbek monolitycznych. Główną zaletą materiałów rozpoznawczych w postaci cienkich warstw jest łatwość umieszczenia ich w urządzeniach sensorowych [55].

Mezoporowate nanocząstki krzemionkowe o średnicy poniżej 300 nm są idealną matrycą do biomedycznych zastosowań sensorów optycznych [57,58]. Ogromne możliwości funkcjonalizacji, biokompatybilność nanocząstek oraz ich małe rozmiary, dzięki którym możliwe jest nieinwazyjne wprowadzenie materiału do żywej komórki sprawiają, że otrzymane materiały znajdują szerokie zastosowanie jako np. reagenty w transfekcji genów, znaczniki komórek, czy nośniki molekuł. Ostatnio odkryto, że odpowiednio zmodyfikowane nanocząstki krzemionki mogą spełniać podwójną rolę: rozpoznawać komórki nowotworowe i następnie w odpowiednim czasie uwalniać leki antyrakowe.

Zastosowanie nanorurek krzemionkowych jako stałego nośnika dla molekuł chemosensorów, również niesie szereg korzyści [59,60]. W odróżnieniu od sferycznych nanocząstek krzemionki, nanorurki mogą być wykorzystane jako selektywne i wydajne adsorbenty, np. substancji zanieczyszczających środowisko, a to ze względu na swoje duże pole powierzchni i dobrze zdefiniowane pory. Po adsorpcji nanorurki można łatwo oddzielić od zanieczyszczeń poprzez filtrację. Nawet pojedyncza nanorurka z zakotwiczonymi molekułami chemosensora stanowi cenną fazę rozpoznawczą dla sensorów w skali nanometrycznej. Poza tym, jeśli wskaźnik zostanie zakotwiczony na wewnętrznej powierzchni nanorurki, to taki materiał może odgrywać rolę nanofiltera, oddzielającego indywidualne czynniki chemiczne o określonym rozmiarze od mieszaniny na zasadzie pochłaniania go.

B.1.1. Selektywne rozpoznanie jonów miedzi(II)

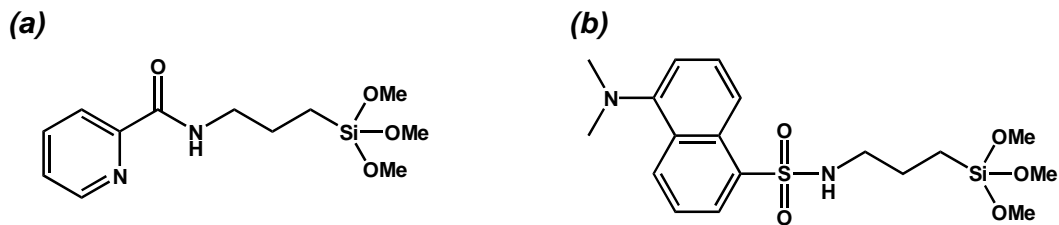
Już od dłuższego czasu poszukuje się coraz lepszych, bardziej precyzyjnych materiałów selektywnie rozpoznających jony miedzi(II) oraz monitorujących ich stężenie. Badania te prowadzone są ze względu na ważną rolę, jaką odgrywają śladowe ilości Cu^{2+} w procesach przebiegających w środowisku i organizmach żywych [56]. Spośród jonów metali ciężkich o istotnym znaczeniu w ludzkim organizmie, Cu^{2+} jest trzecim pod względem rozpowszechnienia jonem (po Fe^{2+} i Zn^{2+}). Odgrywa znaczącą rolę w wielu ważnych procesach fizjologicznych w organizmach żywych, od bakterii po ssaki. Z drugiej strony jony Cu^{2+} stają się toksyczne, gdy przekroczony zostanie ich dozwolony poziom stężenia w komórkach. Miedź(II) może także wypierać jony innych metali, służące jako kofaktory w reakcjach katalizowanych enzymatycznie [61].

Cu^{2+} jest jonem paramagnetycznym z niesparowanym elektronem na orbitalu *d*. Posiada on zdolność silnego gaszenia emisji grupy fluoroforowej wielu chemosensorów poprzez mechanizmy PET albo fotoindukowanego przeniesienia energii od jonu metalu do fluorofora. Jony Cu^{2+} tworzą termodynamicznie trwałe kompleksy z ligandami zawierającymi donorowe atomy azotu i tlenu, koordynacja w tym przypadku jest procesem szybkim. W oparciu o te właściwości jonów Cu^{2+} spreparowano szereg materiałów rozpoznawczych [56].

Poniżej przedstawione zostaną przykłady materiałów selektywnie rozpoznających jony miedzi(II), działających w oparciu o zjawiska absorpcji optycznej oraz fluorescencji, złożonych z molekuł chemosensorów unieruchomionych w różnych matrycach

krzemionkowych. Działanie większości przedstawionych fluorescencyjnych materiałów rozpoznawczych dla jonów Cu^{2+} oparte jest na odwrotnym zjawisku PET.

M. Arduini i współpracownicy [62] przedstawili syntezę fluorescencyjnej fazy rozpoznawczej dla jonów Cu^{2+} , w której matryce stanowiły handlowo dostępne nanocząstki amorficznej krzemionki o średnicy 20 nm. Nanocząstki te zmodyfikowano za pomocą reakcji kondensacji grup silanolowych z dwiema pochodnymi propylotrimetoksylanu: pikolinamidem - receptorem działającym selektywnie na jony Cu^{2+} [rys. B.1(a)] oraz dansyloamidem, który służył jako fluorofor [rys. B.1(b)]. Zakotwiczenie tych dwóch komponentów chemosensora na powierzchni nanocząstki zapewnia takie ich rozmieszczenie przestrzenne, aby po koordynacji jonów Cu^{2+} przez grupę ligandową (receptor) nastąpiło gaszenie fluorescencji grupy fluoroforowej. W mieszaninie DMSO/woda (9:1, v/v) badany materiał selektywnie wykrywa jony Cu^{2+} w stężeniach rzędu μM . Dowiedziono, że obie wspomniane grupy uczestniczą jednocześnie w koordynacji jonu Cu^{2+} , przez co zwiększa się trwałość kompleksu i czułość materiału rozpoznawczego.

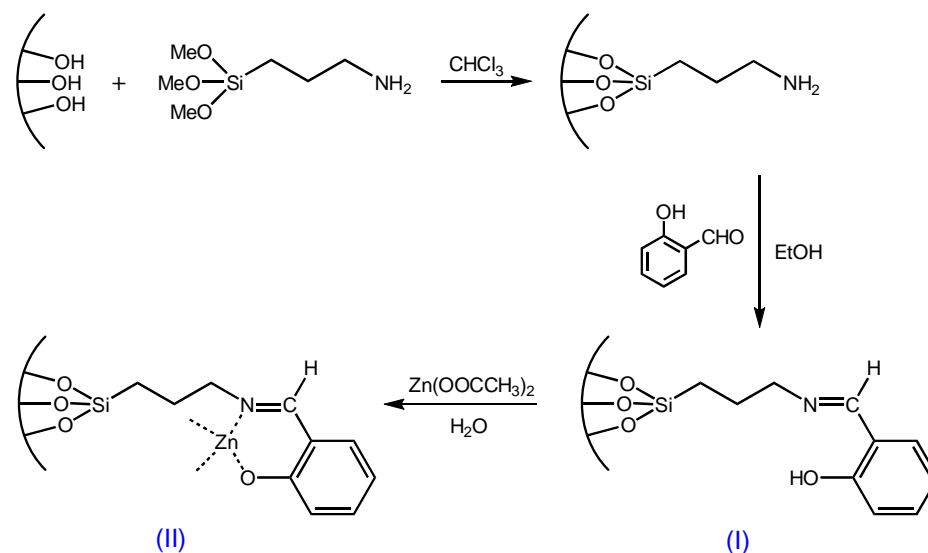


Rys. B.1. Pochodne propylotrimetoksylanu: (a) pikolinamid służący jako receptor czuły na jony Cu^{2+} i (b) dansyloamid pełniący rolę grupy fluoroforowej [62].

Ta sama grupa badawcza zaproponowała również materiał rozpoznawczy, działający na zasadzie gaszenia fluorescencji tej samej co poprzednio grupy fluoroforowej (dansyloamidu), ale matrycę, na której kotwiczono **związek (b)** stanowiła tym razem krzemionka mezoporowata w postaci cienkiej warstwy [63]. Wykazano, że zastosowanie jako matrycy cienkiej warstwy mezoporowatej krzemionki (otrzymanej przy użyciu niejonowego surfaktanta jako templat) zamiast krzemionki amorficznej, wpływa na bardziej efektywne gaszenie fluorescencji materiału przez jony Cu^{2+} , czyli na jego lepszą

czułość. Wiąże się to oczywiście z większą porowatością materiału mezo, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie większego stężenia molekuł chemosensora w cienkiej warstwie.

Jako chemosensory w optycznych materiałach rozpoznawczych stosowane są często różne zasady Schiffa. Ligandy te są organicznymi molekułami, wykazującymi zarówno absorpcję w zakresie UV-vis jak i właściwości luminescencyjne. H. Zhang i współpracownicy [64] zaproponowali fazę rozpoznawczą, złożoną z molekuł zasady Schiffa zakotwiczonych na powierzchni mezoporowatej krzemionki MCM-48. W pierwszym etapie syntezy powierzchnię MCM-48 zmodyfikowano grupami aminopropylowymi. Następnie, w wyniku reakcji kondensacji grup aminowych krzemionki z 2-hydroksybenzaldehydem otrzymano zasadę Schiffa na powierzchni matrycy [rys.B.2(I)]. Po skompleksowaniu jonów Zn^{2+} powstaje zabarwiony na żółto materiał, wykazujący zwiększoną intensywność fluorescencji [rys.B.2(II)]. Faza rozpoznawcza (I) wykazuje selektywność w stosunku do jonów Cu^{2+} w roztworze wodnym. Jej fluorescencja ulega bowiem całkowitemu wygaszeniu pod wpływem jonów Cu^{2+} , nawet w obecności innych jonów, takich jak: Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} . Badany materiał można regenerować w celu wielokrotnego użytku, traktując go rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie przemywając wodnym roztworem K_2CO_3 i wodą.



Rys. B.2. Schemat otrzymywania materiału rozpoznawczego złożonego z nośnika w postaci krzemionki mezoporowatej MCM-48 z zakotwiczonymi molekułami zasady Schiffa (chemosensor) [64].

Grupa badawcza S.J. Lee [65] zsyntezowała fluorojonofor będący pochodną fenantroliny, który następnie został zakotwiczony na trzech rodzajach matryc krzemionkowych: nanocząstkach sferycznych, nanorurkach oraz na krzemionce mezoporowatej. Otrzymane materiały selektywnie rozpoznają jony Cu^{2+} , koordynując je za pomocą donorowych atomów azotu fenantroliny. Po skompleksowaniu jonów Cu^{2+} następuje silne gaszenie fluorescencji materiału na skutek odwrotnego zjawiska PET. Spośród trzech badanych materiałów rozpoznawczych, najlepszą czułość na jony Cu^{2+} wykazuje chemosensor zakotwiczony na nanorurkach krzemionkowych. To dowodzi, że zdolność chemisorpcji jonów metali zależy nie tylko od chemosensora, ale także od kształtu i pola powierzchni właściwej nośnika. Wykazano, że materiał rozpoznawczy z nanorurkami jako matrycą adsorbuje 75 % jonów Cu^{2+} z roztworu o stężeniu $2 \cdot 10^{-4}$ mM, natomiast gdy nośnik stanowią nanocząstki sferyczne sorpcji ulega jedynie 36% Cu^{2+} . Zaletami fazy rozpoznawczej złożonej z chemosensora i nanorurek krzemionkowych są: bardzo niska granica detekcji jonów Cu^{2+} (ok. $3 \cdot 10^{-8}$ M) oraz łatwość jej regeneracji (przemycie 0,1 M roztworem HCl, a następnie 0,1 M roztworem wodorotlenku tetrabutylamoniowego).

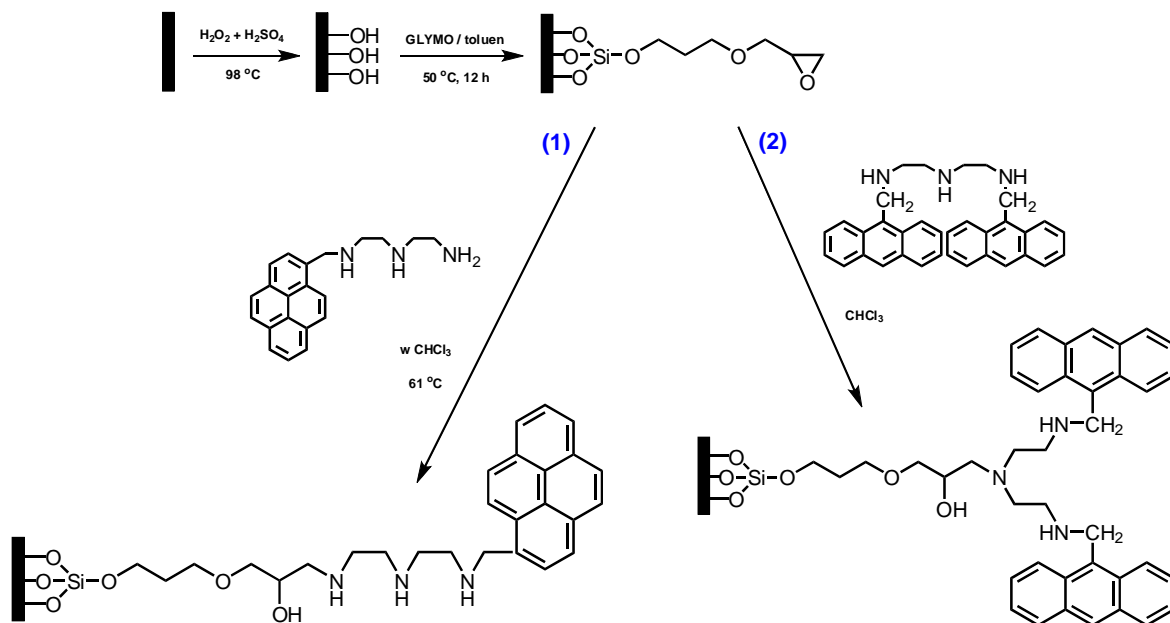
J. Hu [56] z grupą przedstawili materiał o bardziej specyficznym działaniu, selektywnie wykrywający organiczne sole Cu^{2+} . Badana faza rozpoznawcza składa się z pochodnej pirenu jako fluorofora, zakotwiczonego na powierzchni szkła poprzez długi, elastyczny łańcuch - fragment receptorowy w postaci dietylenotriaminy [rys. B.3, synteza (I)]. Jony Cu^{2+} koordynowane są za pomocą obecnych w nim donorowych atomów azotu. Pomiar fluorescencji wykazały, że organiczne sole miedzi(II), takie jak: octan, winian i cytrynian, powodują znaczne gaszenie emisji materiału. Obecność octanów jonów innych metali dwuwartościowych obok soli Cu^{2+} (np. Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}), tylko nieznacznie wpływa na stopień gaszenia fluorescencji. Badana cienka warstwa wykrywa bardzo niskie stężenia Cu^{2+} , granica detekcji octanu wynosi bowiem 0,26 μM . Poza tym materiał może być używany wielokrotnie po regeneracji za pomocą roztworu EDTA.

Czułość i selektywność fazy rozpoznawczej silnie zależy od struktury łącznika. Większa liczba donorowych atomów azotu (gdy zastosowano dietylenotriaminę zamiast etylenodiaminy) sprzyja kompleksowaniu większej liczby jonów Cu^{2+} , tym samym rośnie stopień gaszenia fluorescencji.

Wydajność gaszenia fluorescencji przez octan miedzi(II) jest ponad dwukrotnie większa niż dla nieorganicznych soli tego jonu. Tę różnicę tłumaczy się tzw. efektem przeciwjonu (z ang. *counter ion effect*). Stosunkowo długi, elastyczny i hydrofobowy

łącznik może przyjmować postać skróconych konformacji, pirenowe grupy fluoroforowe znajdują się wówczas wewnątrz takiej hydrofobowej „domeny” i ich kontakt z gaszącymi jonami Cu^{2+} jest utrudniony. Dlatego pomocne okazują się tutaj aniony karboksylanowe (stanowiące przeciwjony), które wbudowują się w przestrzeń pomiędzy sąsiadującymi łącznikami, wpływając na rozmieszczenie molekuł chemosensorów na powierzchni matrycy. Obecność anionów w tej organicznej „domenie” umożliwia łatwiejszy dostęp do jej wnętrza jonów Cu^{2+} , co zwiększa wydajność procesu gaszenia. Ze względu na efekty steryczne, najlepszym przeciwjonem jest anion octanowy.

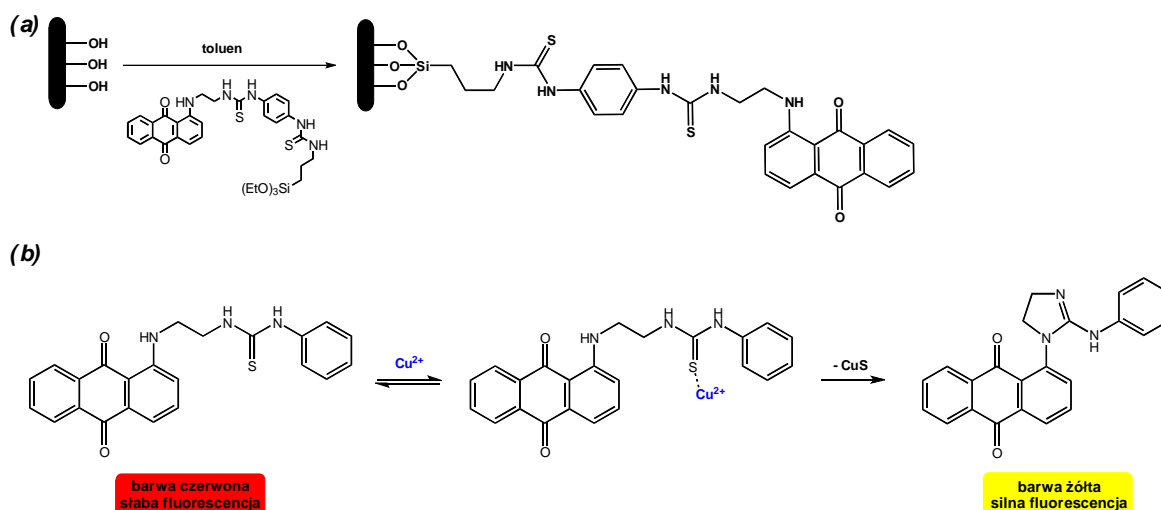
Grupa badawcza F. Lü [66] uzyskała podobny materiał rozpoznawczy dla soli organicznych Cu^{2+} , wykorzystując tę samą matrycę - powierzchnię szkła modyfikowaną grupami epoksypropylowymi. Grupa fluoroforowa, którą stanowił tutaj antracen, zakotwiczona została na powierzchni szkła poprzez długi elastyczny łącznik typu „Y” [rys. B.3, synteza (2)].



Rys. B.3. Schemat syntezy materiałów rozpoznawczych dla organicznych soli miedzi(II); kotwiczenie kowalencyjne dwóch rodzajów chemosensorów, pochodnych dietylenotriaminy na zmodyfikowanej GLYMO powierzchni szkła [56,66].

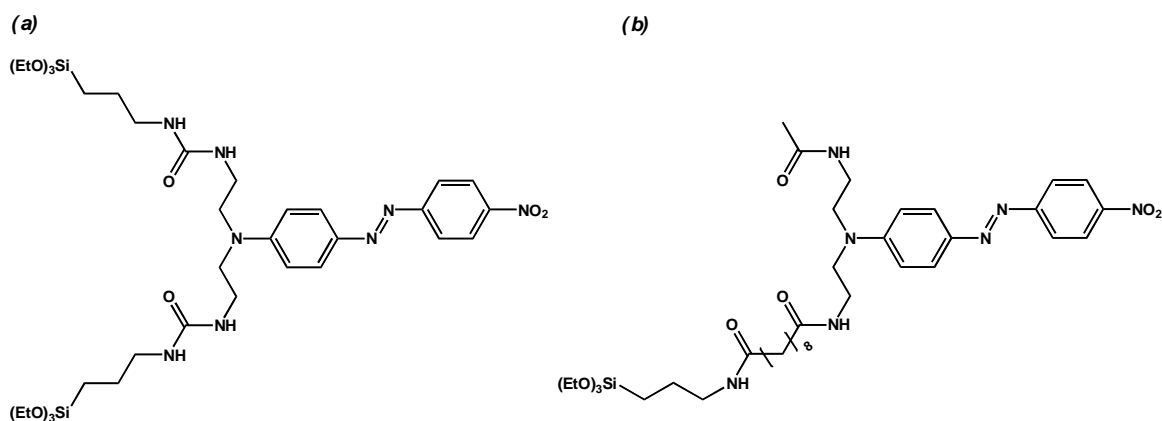
H.J. Kim i współpracownicy [61] przedstawili materiał rozpoznawczy, który charakteryzuje się selektywnością w stosunku do jonów Cu^{2+} , zarówno pod względem zmian zachodzących w widmie UV-vis, jak i fluorescencji. Materiał ten otrzymano poprzez zakotwiczenie pochodnej antrachinonu na powierzchni mezoporowatej krzemionki [rys. B.4(a)]. Materiał rozpoznawczy poddano działaniu roztworów soli jonów różnych metali w acetonitrylu ($c = 20 \mu\text{M}$) i następnie badano zmiany widm absorpcji i fluorescencji. W widmie UV-vis materiału widoczne jest szerokie pasmo przy $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$, pochodzące od wewnątrzcząsteczkowego przejścia *charge transfer* w grupie antrachinonowej. Jedynie wprowadzenie jonów Cu^{2+} powoduje znaczne przesunięcie hipsokromowe tego pasma (do $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$); jony pozostałych metali nie wnoszą żadnych zmian spektralnych. Obserwuje się też zmianę barwy fazy rozpoznawczej z czerwonej na bladożółtą.

Badany materiał charakteryzuje się stosunkowo niską intensywnością fluorescencji. Dodatek Cu^{2+} , w odróżnieniu od jonów innych metali, powoduje przesunięcie maksimum pasma emisji z 590 do 555 nm, a także znaczne zwiększenie jego intensywności. Tę dwójaką detekcję Cu^{2+} materiał zawdzięcza reakcji, jaka zachodzi z udziałem tego jonu [rys. B.4(b)].



Rys. B.4. (a) Schemat syntezy fazy rozpoznawczej dla jonów Cu^{2+} działającej w oparciu o zjawiska absorpcji oraz fluorescencji. (b) Reakcje odsiarczania i cyklizacji zachodzące w molekułe chemosensora w obecności jonów Cu^{2+} [61].

Fazy rozpoznawcze wykazujące selektywność w stosunku do jonów Cu^{2+} , działające wyłącznie w oparciu o zjawisko absorpcji i zmiany barwy, otrzymała grupa badawcza S.J. Lee [67,68]. Materiały te powstały przez zakotwiczenie pochodnych azobenzenu na płytkach krzemionkowych [rys. B.5(a)], albo na powierzchni nanorurek krzemionkowych [rys. B.5(b)]. Po skompleksowaniu jonów Cu^{2+} badane materiały zmieniają barwę z czerwonej na żółtą, w przypadku innych jonów nie obserwuje się żadnych zmian. Granica stężenia Cu^{2+} wykrywalnego gołym okiem wynosi tutaj 0,01 mM.



Rys. B.5. Pochodne azobenzenu służące jako chemosensory w materiałach kolorymetrycznych selektywnie rozpoznających jony Cu^{2+} [67,68].

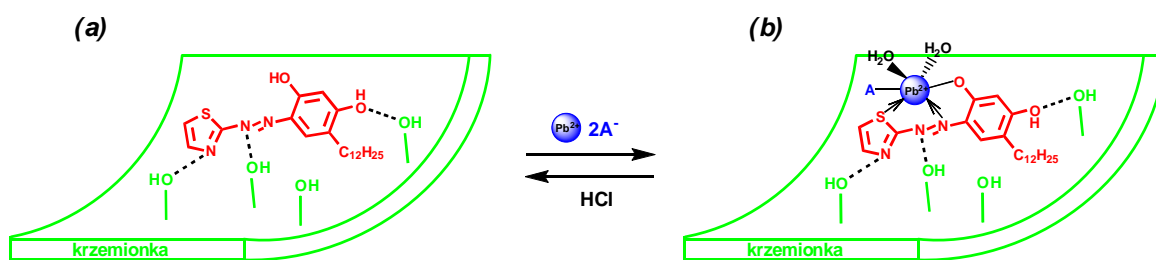
B.1.2. Selektywne rozpoznanie jonów ołowiu(II)

Ołów i jego związki są bardzo szkodliwe dla środowiska i organizmu ludzkiego. Pierwiastek ten jest kumulowany przez organizmy żyjące w wodzie w postaci toksycznych związków - tetrametylo- i tetraetylołowiu. Przekroczenie dozwolonego stężenia jonów Pb^{2+} w organizmie ludzkim (w którym za toksyczne stężenie ołowiu we krwi uważane jest stężenie ≥ 480 nM), może spowodować chroniczne stany zapalne serca i nerek. Poza tym, jony Pb^{2+} przyczyniają się do zaburzeń nerwowych, zaburzeń układu pokarmowego, mogą też upośledzać działanie systemu immunologicznego, układu rozrodczego i powodować zaburzenia rozwoju u dzieci [69].

Powszechnie stosowane techniki do oznaczania jonów Pb^{2+} wymagają zazwyczaj kosztownych urządzeń oraz prowadzenia analiz w laboratorium. Dlatego wciąż poszukuje

się tanich technik analitycznych, stosowanych w urządzeniach przenośnych, które pozwalałyby na szybkie wykrycie i oznaczenie stężenia jonów Pb^{2+} , co jest niezbędne m.in. w toksykologii klinicznej oraz monitorowaniu środowiska i procesów przemysłowych [70]. Chociaż idealne byłyby w tym przypadku materiały rozpoznawcze działające w oparciu o zjawiska absorpcji, czy fluorescencji, to jednak do chwili obecnej spreparowano ich niewiele. Poniżej przedstawione zostaną przykłady takich materiałów.

S.A. El-Safty z grupą [69] otrzymali optyczną fazę rozpoznawczą dla jonów Pb^{2+} , z nośnikami w postaci mezoporowatych krzemionek o trójwymiarowym rozkładzie kanałów, we wnętrzu których zostały zaadsorbowane molekuly chemosensora, w postaci pochodnej rezorcyny [rys. B.6(a)]. Unieruchomienie molekuł chemosensora za pomocą wiązań wodorowych oraz klatkowa struktura porów krzemionki (z ang. *cage pores*) zapobiegają jego wypłukiwaniu.

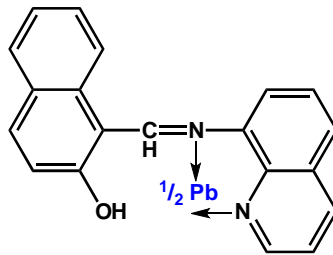


Rys. B.6. Mezoporowata krzemionka z zaadsorbowaną molekułą chemosensora ilustruje działanie kolorymetrycznej fazy rozpoznawczej dla śladowego stężenia jonów Pb^{2+} [69].

Po dodaniu jonów Pb^{2+} tworzy się chelatowy kompleks *charge transfer* Pb^{2+} -chemosensor [rys. B.6(b)], pasmo w widmie refleksyjnym dla materiału o $\lambda_{\text{max}} = 451$ nm ulega bathochromowemu przesunięciu do $\lambda_{\text{max}} = 597$ nm. Tak więc, po skompleksowaniu jonów Pb^{2+} przez chemosensor, następuje zmiana barwy materiału, dzięki czemu możliwa jest kolorymetryczna detekcja bardzo niskich stężeń jonów Pb^{2+} , od 5 do 150 ppb. Badaną fazę rozpoznawczą można łatwo zregenerować, gdyż wystarczy przemyć ją kilkakrotnie 0,2 M HCl, a następnie wodą dejonizowaną.

Grupa badawcza L. Guo [70] spreparowała materiał rozpoznawczy dla jonów Pb^{2+} metodą domieszkiwania zolu krzemionkowego molekułami chemosensora, będącego pochodną chinoliny. Zol krzemionkowy, oprócz podstawowego prekursora krzemionki

(TMOS), zawierał także DMOS. Wprowadzenie alkoksylanu zmodyfikowanego grupami metylowymi sprzyja pułapkowaniu organicznych molekuł w materiałach krzemionkowych w stosunkowo niskich temperaturach. Zol zawierający odpowiednie stężenie chemosensora naniesiono na płytkę szklaną, a następnie wysuszono, by otrzymać cienką warstwę kserożelu ze spułapkowanymi molekułami chemosensora.

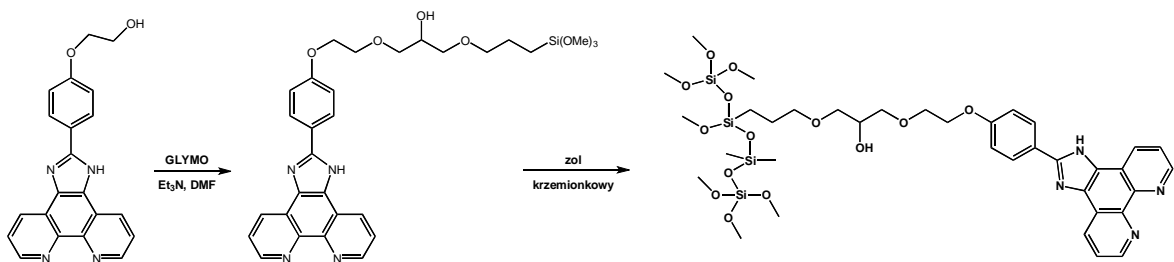


Rys. B.7. Struktura kompleksu jonów Pb^{2+} z molekułą chemosensora (pochodną chinoliny) [70].

Badana faza rozpoznawcza wykazuje wysoką selektywność w stosunku do jonów Pb^{2+} znajdujących się w roztworze wodno-etanolowym, granica wykrywalności wynosi $8,3 \cdot 10^{-8}$ M. Zgodnie z zasadami teorii twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona, Pb^{2+} jest miękkim kwasem, natomiast ugrupowanie $-N=CH-$ i pierścień pirydynowy są zasadami o właściwościach pośrednich. Tak więc, jony Pb^{2+} i donorowe atomy azotu wymienionych grup mogą brać udział w tworzeniu kompleksu (**rys. B.7**). Po skompleksowaniu jonów Pb^{2+} następuje widoczne zwiększenie intensywności fluorescencji materiału, które spowodowane jest efektem współpłaszczyznowym (z ang. *coplanar effect*) i sprzężeniem molekularnym pierścieni naftalenowego i chinolinowego, znajdujących się po obu stronach struktury kompleksu.

Z. Fang i inni [71] przygotowując fluorescencyjny materiał rozpoznawczy dla jonów Pb^{2+} , zastosowali metodę chemicznego domieszkowania. Chemosensor (pochodna 1,10-fenantroliny) po zmodyfikowaniu za pomocą GLYMO, rozpuszczono w DMF wraz z TMOS, DMOS i lodowatym kwasem octowym. W kolejnym etapie syntezy do zolu dodano wodę, a gotowy materiał kserożelowy otrzymano po suszeniu przez jeden miesiąc. Schemat syntezy fazy rozpoznawczej z chemosensorem kowalencyjnie unieruchomionym w matrycy krzemionkowej przedstawiono na **rys. B.8**.

Pod wpływem obecności jonów Pb^{2+} , maksimum pasma w widmie fluorescencji materiału ulega przesunięciu z 450 nm do 439 nm, a jego intensywność znacznie się zmniejsza. Zmiany te następują dzięki koordynacji jonów Pb^{2+} z donorowymi atomami azotu fenantroliny. Otrzymany materiał posiada wysoką czułość na jony Pb^{2+} , może również służyć jako wydajny adsorbent tych jonów, pojedyncza ekstrakcja umożliwia bowiem zaadsorbowanie z roztworu aż 98,3 % jonów Pb^{2+} . Ten materiał rozpoznawczy można łatwo zregenerować, gdyż jony Pb^{2+} ulegają desorpcji w środowisku kwaśnym przy pH wynoszącym 1,0.

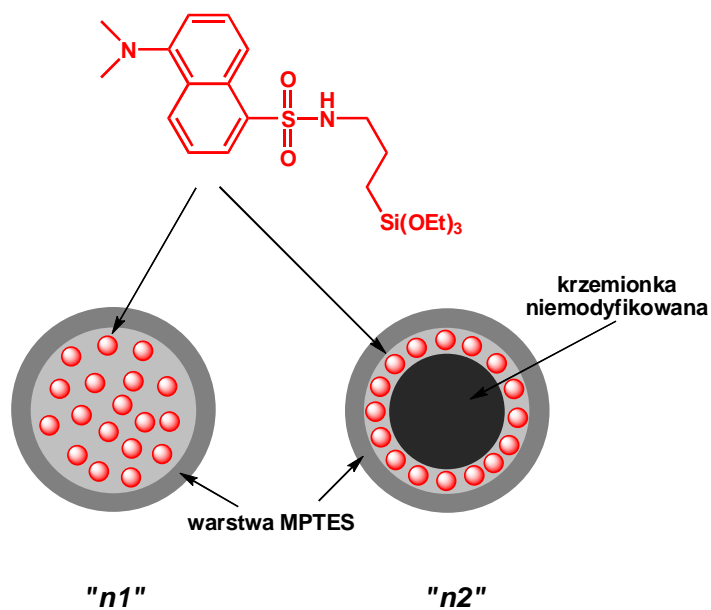


Rys. B.8. Schemat powstawania fluorescencyjnej fazy rozpoznawczej dla jonów Pb^{2+} metodą chemicznego domieszkowania zolu krzemionkowego pochodną 1,10-fenantroliny [71].

Materiał rozpoznawczy dla jonów Pb^{2+} w postaci nanocząstek krzemionkowych o złożonej strukturze, domieszkowanych fluorojonoforem (pochodną dansylową), zsyntezowała grupa badawcza M. Arduini'ego [72]. Powierzchnię nanocząstek zmodyfikowano grupami tiopropylowymi (za pomocą MPTES), dzięki którym możliwe było skompleksowanie jonów Pb^{2+} . Spreparowano kilka różnych materiałów i porównywano ich zdolności rozpoznawania jonów Pb^{2+} .

Jeden z materiałów stanowiły nanocząstki krzemionki o średnicy 50 ± 19 nm domieszkowane molekułami chemosensora i pokryte warstwą MPTES (na **rys.B.9** oznaczone jako *n1*). Tak zmodyfikowane nanocząstki w polarnym rozpuszczalniku (woda albo etanol) dawały widma absorpcji i emisji typowe dla dansylowej grupy fluoroforowej. Dodanie soli Pb^{2+} do wodnego zolu *n1* przy pH równym 7 powoduje zmniejszenie intensywności fluorescencji fluorofora. Jednak stopień gaszenia w warunkach wysycenia materiału jonami Pb^{2+} nie jest zadowalający, ponieważ intensywność spada do zaledwie 60 % wyjściowej wartości. Tłumaczy się to faktem, iż część molekuł chemosensora

położona głębiej (czyli bliżej rdzenia nanocząstki) nie ma możliwości oddziaływania z gaszącymi jonami Pb^{2+} . Dlatego też, aby obniżyć emisję po skompleksowaniu i zwiększyć czułość fazy rozpoznawczej, spreparowano inne nanocząstki (na *rys. B.9* nazwane *n2*). Na powierzchnię nanocząstki krzemionkowej o średnicy 50 nm służącej jako rdzeń, naniesiono warstwę krzemionki domieszkowanej chemosensorem o grubości 5 nm, a na koniec zmodyfikowano ją za pomocą MPTES. Otrzymane nanocząstki *n2* o średnicy 59 ± 11 nm charakteryzowały się znacznie lepszą zdolnością rozpoznania jonów Pb^{2+} . Jony te gaszą bowiem fluorescencję nanocząstek *n2* aż do 30 % początkowej wartości intensywności. To dowodzi, że prawie wszystkie molekuly chemosensora obecne w *n2* znajdują się dostatecznie blisko jonów Pb^{2+} , aby z nimi oddziaływać. Materiał złożony z nanocząstek *n2* charakteryzuje się dużą czułością na jony Pb^{2+} , wykrywa je przy stężeniu rzędu 1 μM . Wadą tego materiału jest to, że w obecności jonów Cu^{2+} obserwuje się podobny efekt.



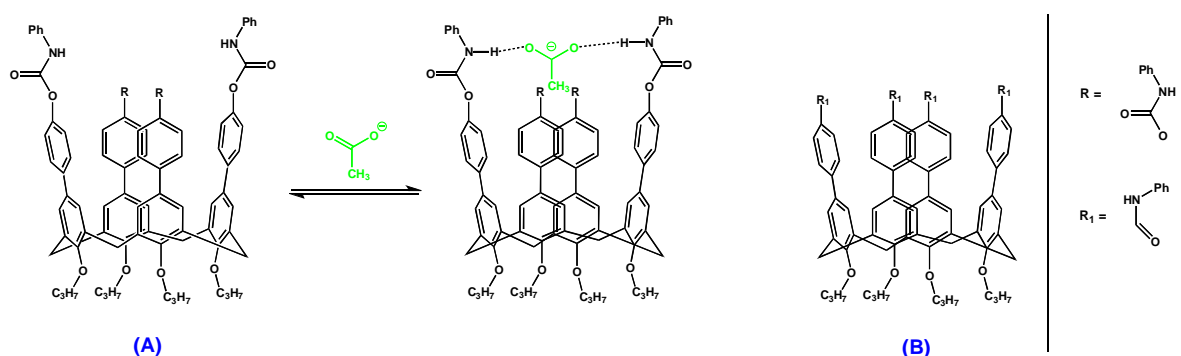
Rys. B.9. Struktury nanocząstek krzemionki domieszkowanej molekułami chemosensora, służące jako materiał rozpoznawczy dla jonów Pb^{2+} [72].

B.2. Chemosensory selektywnie rozpoznające aniony karboksylanowe w roztworach

Obecnie prowadzi się wiele badań nad otrzymaniem chemosensorów selektywnie rozpoznających aniony nieorganiczne i organiczne w roztworach, ze względu na bardzo ważną rolę anionów w naukach biologicznych, chemicznych, medycznych i środowiskowych. Jednak zaprojektowanie i synteza chemosensora wykazującego zdolność silnego wiązania oraz selektywność w stosunku do określonego anionu, jest nadal dużym wyzwaniem, ponieważ w porównaniu z kationami, aniony są większe i mogą przyjmować różne kształty w przestrzeni (np. liniowe, trygonalne, tetraedryczne, oktaedryczne) [73,74]. Spośród różnych oddziaływań niekowalencyjnych, w oddziaływaniu chemosensor-anion najpowszechniejsze są wiązania wodorowe. Obecnie syntezowane chemosensory zawierają często receptory z grupami amidowymi, mocznikowymi, tiomocznikowymi i grupami naładowanymi dodatnio – one wszystkie umożliwiają rozpoznanie anionów poprzez utworzenie wiązania wodorowego.

Ze względu na biologiczne znaczenie wielu anionów poszukuje się chemosensorów działających w środowisku wodnym, czyli w warunkach bliskich fizjologicznym. Na szczególną uwagę zasługują tu aniony karboksylanowe, które m.in. wykazują specyficzne działanie w enzymach i przeciwciałach oraz są istotnymi czynnikami w wielu procesach metabolicznych [75]. Grupy receptorowe chemosensorów wiążące aniony wyłącznie za pomocą wiązania wodorowego dobrze spełniają swoje zadanie tylko w rozpuszczalnikach organicznych o małej polarności, a energia wiązania wodorowego maleje gwałtownie wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Aniony są silnie hydratowane, a każdy proces kompleksowania wymagający dehydratacji anionu może być wysoce endotermiczny [74,76]. Dlatego też należałoby wprowadzić do chemosensora dodatkowe elementy wiążące, które są bardziej konkurencyjne w środowisku wodnym. Jedną z możliwości, a mianowicie połączenie wiązań wodorowych z oddziaływaniami elektrostatycznymi, zastosowali C. Schmuck i współpracownicy przygotowując szereg chemosensorów, które efektywnie wykrywają karboksylany w wodzie [74]. Grupy receptorowe tych chemosensorów koordynują anion poprzez kationowe centrum metaliczne i jednocześnie tworzą się wiązania wodorowe między anionem a częścią organiczną receptora. W tej strategii wykorzystuje się fakt, że woda tworzy silne wiązania wodorowe, ale jest słabą zasadą Lewisa.

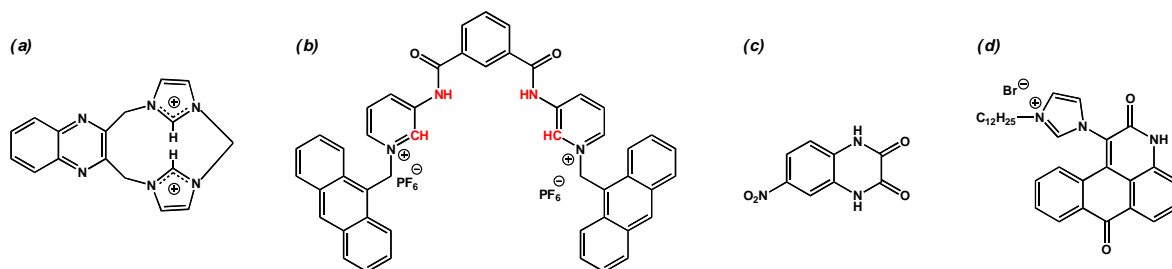
Poszukując chemosensorów selektywnie działających na karboksylany, dużo uwagi poświęcono anionom octanowym, ze względu na ich ważną rolę w wielu procesach metabolicznych. X.H. Sun i współpracownicy [73] spreparowali fluorescencyjne chemosensory dla anionów octanowych, będące pochodnymi kaliks[4]arenu [rys. B.10 (A) i (B)]. Zdolności wiązania anionów przez otrzymane pochodne badano za pomocą miareczkowania spektrofluorymetrycznego w acetonitrylu. Badania wspomagano spektroskopią ^1H NMR oraz spektrometrią mas z elektrorozpylaniem ESI-MS (z ang. *electrospray ionization mass spectrometry*). W trakcie miareczkowania anionami (sole $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$), w roztworze chemosensora (A) obserwowano postępujący spadek intensywności fluorescencji pasma z maksimum przy 350 nm. Na podstawie miareczkowań oszacowano stałe asocjacji utworzonych kompleksów. Aniony CH_3COO^- i PhCOO^- , w odróżnieniu od pozostałych badanych anionów tworzyły z chemosensorem (A) kompleks o tylko jednej stechiometrii (1:1), a spośród tych dwóch anionów, większą stałą asocjacji (a jednocześnie selektywność) wykazywał kompleks z octanem. Z kolei podczas miareczkowania chemosensora (B) solami różnych anionów, tylko w przypadku jonów CH_3COO^- i F^- następował stopniowy spadek intensywności pasma z maksimum przy 400 nm. Stechiometria kompleksów chemosensora (B) z tymi anionami wynosiła 1:1, natomiast wyznaczona stała asocjacji była znacznie wyższa dla octanu. Mimo słabszej, w porównaniu z pochodną (A), zdolności do wiązania anionów przez pochodną (B), to ta ostatnia pochodna (jako chemosensor) wykazywała dużą selektywność w stosunku do jonów octanowych.



Rys. B.10. Pochodne kaliks[4]arenu jako fluorojonofory selektywnie wiążące aniony octanowe za pomocą wiązań wodorowych z grupami karbaminianowymi [73].

Grupa badawcza N.J. Singh'a [77] otrzymała pochodną chinoksaliny zawierającą dwa pierścienie imidazoliowe, służącą jako chemosensor fluorescencyjny czuły na aniony octanowe [rys. **B.II(a)**]. Obecność pierścieni imidazoliowych w molekuie chemosensora umożliwia utworzenie silnego wiązania wodorowego typu jonowego $(\text{C-H})^+ \text{-X}^-$, gdzie główną rolę wiążącą spełnia oddziaływanie elektrostatyczne.

W widmie fluorescencji chemosensora widoczne jest jedno pasmo z maksimum przy ok. 350 nm (gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 320$ nm). Badano zmiany widma fluorescencji chemosensora w obecności różnych anionów w acetonitrylu. Po dodaniu soli tetrabutylamoniumowych badanych anionów do roztworu chemosensora, w niemal każdym przypadku zaobserwowano utworzenie nowego pasma (z λ_{max} ok. 430 nm), pochodzącego od ekscimeru. Wyjątek stanowiły aniony octanowe, pod ich wpływem zamiast pasma ekscimerowego w widmie fluorescencji powstawało szerokie pasmo *charge transfer* (z λ_{max} ok. 500 nm) o bardzo dużej intensywności. Dzięki tej zmianie w widmie fluorescencji, charakterystycznej tylko dla octanu, chemosensor może być używany do wykrywania tych anionów w roztworach.



Rys. B.II. Chemosensory selektywnie rozpoznające aniony octanowe w różnych rozpuszczalnikach [77-80].

Fluorojonofor zawierający dwie grupy antrylowe [rys. **B.II(b)**] otrzymała grupa badawcza K. Ghosh'a [78]. Zdolność rozpoznawania wybranych anionów badano za pomocą pomiarów ^1H NMR oraz miareczkowania spektrofluorymetrycznego w acetonitrylu. Aniony koordynowane były poprzez cztery wiązania wodorowe (z grupami oznaczonymi na rysunku kolorem czerwonym). Zwiększanie stężenia anionów octanowych w roztworze chemosensora powodowało stopniowe gaszenie jego fluorescencji w wyniku zjawiska PET. Podobny efekt obserwowano także dla jonów

fluorkowych, chociaż wyznaczona stała trwałości dla kompleksu chemosensora z anionami fluorkowymi była ok. trzech razy niższa.

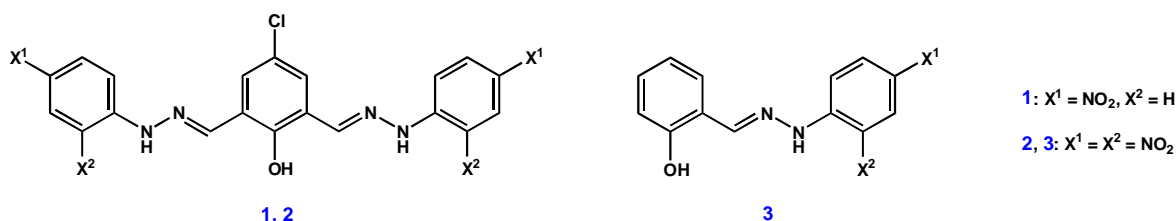
Badany chemosensor pozwala dodatkowo odróżnić karboksylany alifatyczne od aromatycznych. Porównano zmiany widma fluorescencji chemosensora pod wpływem miareczkowania octanem oraz benzoesanem tetrabutylamoniowym. Okazało się, że aniony octanowe powodowały efektywniejsze gaszenie fluorescencji, a wyznaczona dla nich stała trwałości kompleksu była o ponad rząd wielkości wyższa niż dla benzoesanu. Tłumaczy się to zawadą steryczną, występującą w przypadku kompleksu z anionem aromatycznym.

J. Shao i współpracownicy [79] spreparowali chemosensor działający zarówno w oparciu o zjawisko fluorescencji, jak i absorpcji [rys. **B.11(c)**]. Zdolność wykrywania anionów octanowych przez ten chemosensor badano za pomocą miareczkowania spektrofotometrycznego i spektrofluorymetrycznego w DMSO. Po dodaniu soli octanowej gołym okiem można było zaobserwować przejście bezbarwnego roztworu chemosensora w intensywnie żółty. Natomiast podczas miareczkowania spektrofluorymetrycznego następowało stopniowe gaszenie fluorescencji dzięki procesowi PET od grupy >NH do grupy -NO₂. Wadą badanego chemosensora jest jednak to, że poza anionem octanowym, podobne zmiany w widmie absorpcji, fluorescencji oraz w barwie roztworu, powoduje również jon F⁻.

Grupie badawczej S. Kumar'a [80] udało się zsyntezować chemosensor fluorescencyjno-absorpcyjny [rys. **B.11(d)**] selektywny wyłącznie dla jonów octanowych w protycznym roztworze chloroformowo-metanolowym (1:1, v/v). Na podstawie miareczkowania spektrofotometrycznego stwierdzono tworzenie się trzech rodzajów kompleksów [chemosensor]:[octan] o stechiometrii: 1:1, 1:2 i 1:3. Natomiast miareczkowanie spektrofluorymetryczne wykazało istnienie kompleksów o stechiometrii: 2:1, 1:1 i 1:2. Wyznaczono również stałe trwałości tych układów. Zastosowanie miareczkowania absorpcyjnego i fluorescencyjnego umożliwia tu ilościowe oznaczenie jonów octanowych w zakresach stężeń, odpowiednio, 2-200 μM oraz 2-25 μM.

Obecnie przygotowuje się również chemosensory działające głównie w oparciu o zmiany barwy roztworów, ze względu na ich proste i wygodne zastosowanie, bez potrzeby użycia aparatury spektralnej. Y.-M. Zhang i inni [81] otrzymali grupę chemosensorów kolorymetrycznych selektywnie wykrywających aniony octanowe (rys. **B.12**). Spośród badanych anionów, tylko dodatek octanu do roztworów chemosensorów **1** i **2** w mieszanym rozpuszczalniku DMSO/H₂O (7,5:2,5, v/v) prowadzi do widocznej zmiany

barwy z pomarańczowej na różową. Roztwory chemosensorów **1**, **2** i **3** poddano miareczkowaniu spektrofotometrycznemu, na podstawie którego wyznaczono stechiometrię 1:1 tworzonych z jonami octanowymi kompleksów oraz ich stałe asocjacji, wynoszące, odpowiednio, $4,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$, $2,68 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$, $2,27 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$.

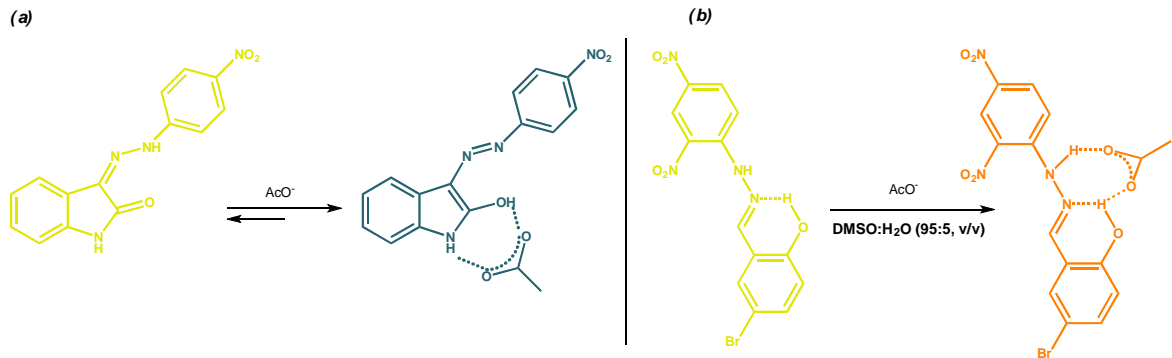


Rys. B.12. Chemosensory kolorymetryczne dla jonów octanowych w roztworze DMSO/H₂O (7,5:2,5, v/v) [81].

Grupa badawcza J. Shao [82] spreparowała chemosensor kolorymetryczny dla jonów octanowych, będący pochodną fenylohydrazonu. Dodatek octanu do roztworu badanego chemosensora w DMSO, powoduje zmianę jego barwy z żółtej na niebieską. Nieskompleksowany chemosensor występuje w roztworze w dwóch formach tautomerycznych: *hydrazonowej* i *azo*, lecz ze znaczną przewagą formy *hydrazonowej* (barwa żółta roztworu). Obecność jonów octanowych w roztworze powoduje przesunięcie równowagi tautomerycznej w kierunku tworzenia formy *azo* chemosensora (barwa niebieska), gdyż właśnie ta forma jest zdolna do koordynacji analizowanych anionów [rys.B.13(a)]. Za pomocą miareczkowania spektrofotometrycznego wyznaczono stechiometrię 1:1 tworzonego kompleksu oraz jego stałą asocjacji. Chemosensor nie wykazuje charakterystycznych zmian barwy w obecności jonów Cl⁻, Br⁻ i I⁻, natomiast podobne zmiany jak dla jonów octanowych występują w przypadku jonów F⁻ i H₂PO₄⁻. Jednak największą selektywność badany chemosensor wykazuje w stosunku do anionów octanowych. Wynika to z najlepszego dopasowania struktury molekuly tego chemosensora do płaskiego kształtu anionu octanowego o kącie O-C-O równym ok. 120°.

Grupa badawcza z tego samego chińskiego uniwersytetu [75] otrzymała inny kolorymetryczny chemosensor, również w postaci pochodnej fenylohydrazonu. Dodatek octanu, a także jonów F⁻ i H₂PO₄⁻ do roztworu chemosensora w DMSO/H₂O (95:5, v/v) powoduje tym razem zmianę barwy roztworu z żółtej na pomarańczową. Również z

powodu dopasowania (jak poprzednio), chemosensor wykazuje większą selektywność wobec jonów octanowych [rys.B.13(b)].

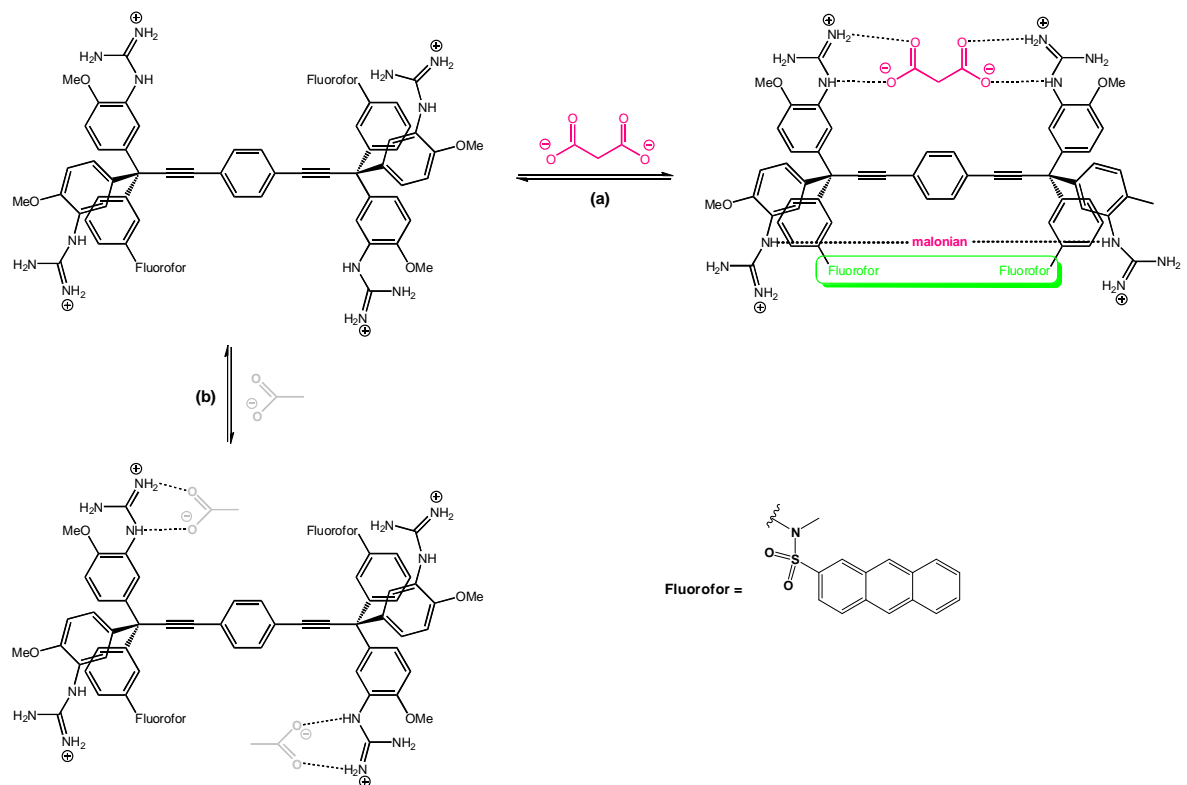


Rys. B.13. Pochodne fenylhydrazonu jako chemosensory kolorymetryczne selektywnie wykrywające aniony octanowe w roztworach [75,82].

Obecnie wiele grup badawczych zajmuje się również poszukiwaniem chemosensorów działających selektywnie na aniony dikarboksyłanowe, które obok jonu octanowego odgrywają ważną rolę w procesach chemicznych i biologicznych. Dikarboksyłany są istotnymi elementami wielu procesów metabolicznych, biorą udział w wytwarzaniu wysokoenergetycznych wiązań fosforanowych oraz w biosyntezie ważnych produktów pośrednich [83].

J. Raker i T.E. Glass [84] spreparowali fluorojonofor działający w roztworze wodnym, selektywnie wiążący jednocześnie dwa krótkołańcuchowe aniony dikarboksyłanowe $^-OOC-(CH_2)_n-COO^-$, gdzie $n < 6$. Molekuła chemosensora zawiera cztery sprotonowane grupy guanidynowe, tworzące dwie pary receptorów wiążących za pomocą wiązań wodorowych po jednym anionie dikarboksyłanowym. Fluorofofor w molekułe chemosensora stanowią dwie grupy - pochodne antracenu, natomiast łącznikiem jest ugrupowanie fenylbisacetyleny. W wolnym chemosensornie obie grupy trityłowe mają możliwość swobodnej rotacji dookoła osi, jaką stanowi łącznik, a grupy fluoroforowe nie wykazują fluorescencji. Związanie pierwszego dikarboksyłanu hamuje rotację i sprawia, że molekuła chemosensora przyjmuje formę umożliwiającą skoordynowanie drugiego anionu. Wówczas w otrzymanym układzie grupy fluoroforowe mogą oddziaływać ze sobą. Dlatego

też, po skompleksowaniu przez chemosensor dwóch anionów dikarboksyłanowych występuje zjawisko fluorescencji [rys. **B.14(a)**]. Z kolei aniony monokarboksyłanowe (np. octan), które wiążą się tylko z jedną grupą guanidynową, nie wywołują emisji promieniowania grup fluoroforowych, ponieważ nie tworzy się tutaj mostek hamujący rotację grup tritylowych [rys. **B.14(b)**]. Badany chemosensor umożliwia więc selektywne wykrycie dikarboksyłanów w obecności anionów monokarboksyłanowych w roztworze wodnym.

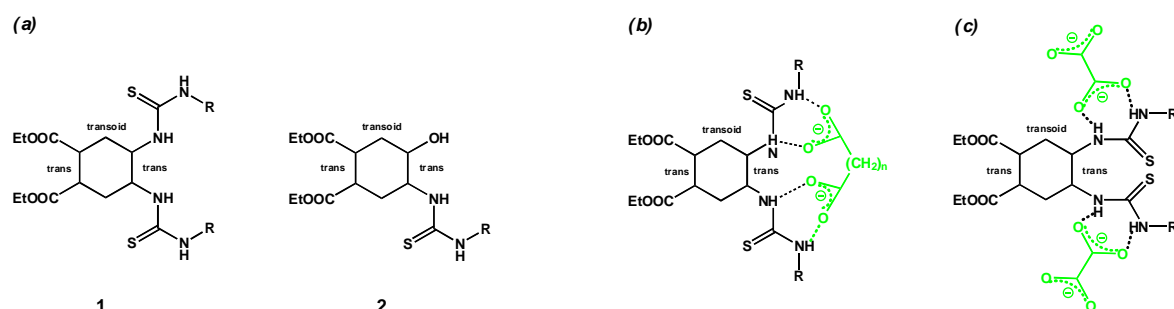


Rys. B.14. Chemosensor fluorescencyjny selektywnie wykrywający aniony dikarboksyłanowe w roztworze wodnym. Skompleksowanie dianionu (a) na przykładzie malonianu powoduje „włączenie” fluorescencji oddziałujących ze sobą grup fluoroforowych, w przeciwieństwie do anionów monokarboksyłanowych (b) na przykładzie octanu, które nie wywołują emisji promieniowania [84].

Spośród różnych dikarboksyłanów, układy sztywniejsze koordynują się silniej z powodu czynnika entropowego. Z tego też powodu maleinian $^-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$ tworzy z chemosensorem kompleks trwalszy niż bursztynian $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$. W

szeregu dianionów typu $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, gdy n zmienia się od 0 do 3 (kolejno: szczawian, malonian, bursztynian, glutaran), stopniowo zmniejsza się trwałość tworzonych kompleksów. Wśród analizowanych anionów, największą stałą asocjacji wykazuje ftalan. Wynika to z faktu, iż rdzeń chemosensora jest hydrofobowy, pierścień fenyłowy ftalanu umiejscawia się więc w pobliżu łącznika fenylobisacetylenowego. Tymczasem grupy $-\text{COO}^-$ oddziałują za pomocą wiązań wodorowych z grupami guanidynowymi.

Grupa badawcza A.M. Costero [85] zsyntezowała chemosensory fluorescencyjne dla dikarboksylanów na bazie cykloheksanu, zawierające naftyłowe grupy fluoroforowe oraz grupy tiomocznikowe, służące jako receptory [rys. B.15(a) 1 i 2]. Badano kompleksy tych związków z alifatycznymi α,ω -dikarboksylanami typu $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$ (gdzie n zmienia się od 0 do 4), takimi jak: szczawian, malonian, bursztynian, glutaran i adypinian, występującymi jako sole tetrametyloamoniowe. Miareczkowania spektrofotometryczne i spektrofluorymetryczne w roztworze DMSO pozwoliły określić stechiometrię i stałe kompleksowania tworzonych kompleksów. Chemosensor 1, posiadający dwie grupy tiomocznikowe, tworzy z malonianem, bursztynianem, glutaranem i adypinianem kompleksy o stechiometrii 1:1 [rys. B.15(b)]. Wyjątek stanowi szczawian, dla którego stechiometria kompleksu [chemosensor]:[anion] wynosi 1:2. Cechy tego anionu, takie jak mały rozmiar i sztywność sprawiają, że obie grupy tiomocznikowe chemosensora wiążą po jednym anionie szczawianowym [rys. B.15(c)]. W przypadku chemosensora 2 stechiometria kompleksów tworzonych z wszystkimi badanymi anionami wynosi 2:1.



Rys. B.15. (a) Pochodne cykloheksanu jako chemosensory dla anionów dikarboksylanowych działające w roztworze DMSO. (b) Kompleks o stechiometrii 1:1 tworzony przez chemosensor **1** z anionami $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, gdzie $n = 1-4$. (c) Kompleks o stechiometrii [chemosensor]:[anion] = 1:2 ze szczawianem. R = 1-Nph [85].

W obecności adypinianu oraz glutaranu, w widmie fluorescencji chemosensora **1** nie obserwuje się żadnych zmian. Natomiast po dodaniu soli tetrametyloamoniowych bursztynianu czy malonianu, pojawia się nowe pasmo fluorescencji, związane z obecnością ekscimeru, którego utworzenie nastąpiło w wyniku skompleksowania wymienionych anionów przez molekułę chemosensora. Stechiometria kompleksów z wszystkimi czterema anionami jest taka sama i wynosi 1:1, ale pasmo ekscimerowe obserwowane jest tylko w przypadku bursztynianu i malonianu, co sugeruje, że długość łańcucha alifatycznego w dianionie odgrywa tu istotną rolę. Dla liczby atomów węgla większej od 4, obie fluoryzujące grupy naftylowe znajdują się bowiem w kompleksie zbyt daleko od siebie, aby powstał ekscimer. Badany chemosensor umożliwia więc rozróżnienie bursztynianu i malonianu od ich homologów o krótszym (jak szczawian) i dłuższych łańcuchach węglowych (jak glutaran i adypinian).

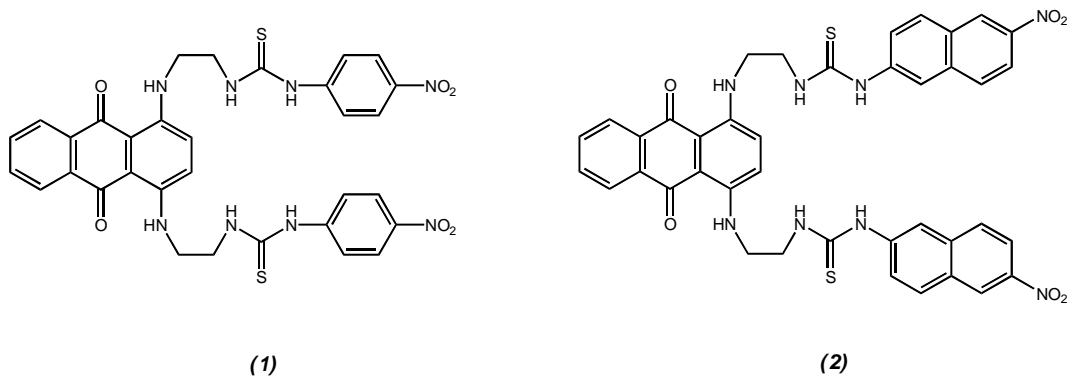
Y.-P. Yen i K.-W. Ho [86] spreparowali chemosensor kolorymetryczny działający selektywnie na anion malonianowy ($\text{OOC-CH}_2\text{-COO}^-$). Chemosensor ten posiada dwie grupy p-nitrofenylowe połączone z grupami tiomocznikowymi [rys. **B.16(1)**]. Badano oddziaływanie chemosensora w DMSO z różnymi anionami dikarboksylianowymi (sole tetrabutylamoniowe) za pomocą miareczkowania spektrofotometrycznego oraz poprzez obserwację zmian barwy roztworów. Jedynie w obecności malonianu obserwowano pojawienie się nowego pasma absorpcji z maksimum przy 480 nm. W miarę zwiększania stężenia anionu w roztworze intensywność tego pasma rosła, jednocześnie malała intensywność pasma absorpcji z maksimum przy 362 nm. Poza tym barwa roztworu chemosensora po skompleksowaniu anionu malonianowego zmieniła się z niebieskiej na żółtą. Obecność w kompleksie wiązań wodorowych wpływa na właściwości elektronowe chromojonofora, umożliwiając przeniesienie ładunku od związanej z malonianem grupy tiomocznikowej do grupy p-nitrofenylowej. Na podstawie miareczkowania ustalono, że stechiometria kompleksu wynosi 1:1.

Chemosensory (**1**) i (**2**) przedstawione na rys. **B.16** mogą selektywnie rozpoznawać niektóre aniony dikarboksylianowe oraz rozróżniać ich izomery geometryczne, jeżeli rozpuszczone zostaną w rozpuszczalniku mieszanym DMSO/H₂O (80:20, v/v) [87]. Zdolność rozpoznania dianionów (sole tetrabutylamoniowe) badano za pomocą widm UV-vis oraz poprzez obserwację zmiany barwy roztworu.

W przypadku chemosensora (**1**), skompleksowanie jonów maleinianowych OOC-CH=CH-COO^- (izomer *cis*) powoduje zmianę barwy roztworu z niebieskiej na zieloną, a w widmie pojawia się nowe pasmo absorpcji z maksimum przy 480 nm. Natomiast w

obecności fumaranu (izomer *trans*) barwa roztworu i widmo absorpcji nie zmieniają się. Pozwala to na odróżnienie tych dwóch izomerów od siebie. Badany chemosensor umożliwia także odróżnienie aromatycznego dianionu, mianowicie ftalanu $C_6H_4(COO^-)_2$, od jego dwóch pozostałych izomerów. Tak jak w przypadku maleinianu, po dodaniu ftalanu (izomer *orto*) następuje zmiana barwy roztworu chemosensora (**1**) z niebieskiej na zieloną, a izoftalan i tereftalan (izomery, odpowiednio *meta* i *para*) nie powodują żadnych zmian.

Chemosensor (**2**) również pozwala na wykrycie anionu maleinianowego i odróżnienie go od fumaranu. W wyniku utworzenia za pomocą wiązań wodorowych kompleksu chemosensora z jonem maleinianowym następuje zmiana barwy roztworu z niebieskiej na różową, zmiany takiej nie obserwuje się w przypadku fumaranu. Obecność w roztworze chemosensora (**2**) jednego z aromatycznych dianionów, takich jak ftalan, izoftalan albo tereftalan powoduje dla wszystkich dianionów tę samą zmianę barwy roztworów - na ciemnoczerwoną - nie można więc rozróżnić tu żadnego z tych izomerów z osobna.

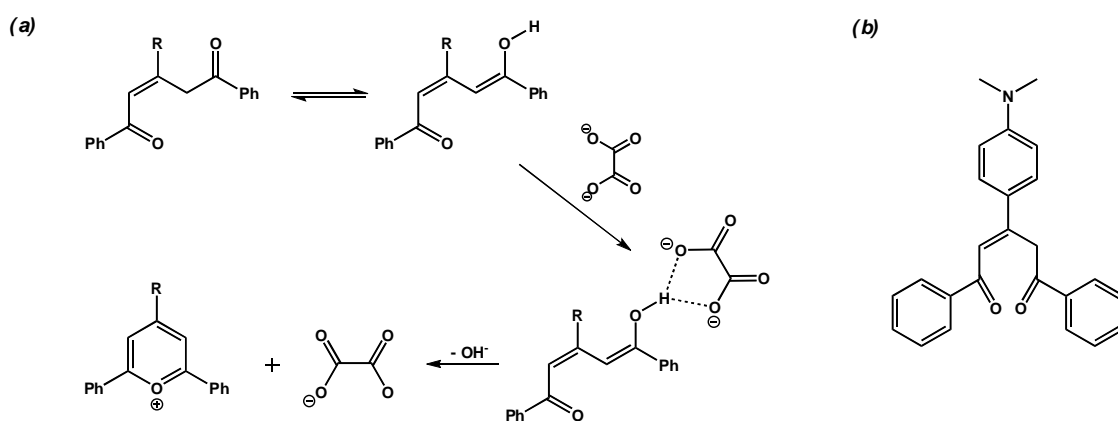


Rys. B.16. Chemosensory kolorymetryczne: (**1**) selektywnie wykrywający aniony malonianowe w DMSO, a w mieszaninie DMSO/H₂O (80:20, v/v) rozróżniający izomery geometryczne anionów dikarboksylanowych (maleinian od fumaranu oraz ftalan od izoftalanu i tereftalanu).

(**2**) Chemosensor odróżniający w mieszaninie DMSO/H₂O (80:20, v/v) maleinian od fumaranu oraz wykrywający ftalan, izoftalan i tereftalan, ale bez możliwości rozróżnienia tych izomerów [86,87].

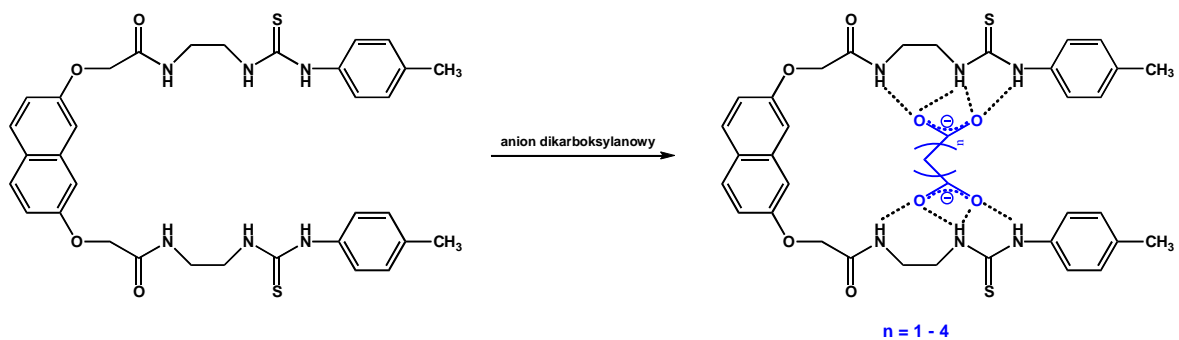
R. Martínez-Máñez i F. Sancenón [88] opisują przykłady chemosensorów kolorymetrycznych dla anionów dikarboksylianowych, zawierających ugrupowanie pent-2-en-1,5-dionu. Związki te nie wiążą się z karboksylanami, ale ich enolowe tautomery tworzą z dianionami wiązania wodorowe, w wyniku czego możliwe jest zajście reakcji cyklizacji [rys. B.17(a)]. Z wszystkich badanych anionów, tylko szczawian, malonian i maleinian tworzą kompleksy o barwie roztworu innej, niż posiadają chemosensory nieskompleksowane. Cechą wspólną tych trzech anionów jest bliskie względem siebie położenie obu grup karboksylowych, co umożliwia utworzenie silnych wiązań wodorowych z grupą hydroksylową receptorów.

Badano oddziaływanie jednego z tego typu chemosensorów [rys. B.17(b)] z karboksylanami w rozpuszczalniku mieszanym dioksan/woda (70:30, v/v) przy pH = 6. Dla tej wartości pH roztwór chemosensora pozostaje żółty w obecności monokarboksylianów (octanu i benzoesu) oraz dikarboksylianów, takich jak tereftalan czy aniony o wzorze ogólnym $^{\ominus}\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^{\ominus}$, gdy $n = 2-6$. Zmianę barwy roztworu na różową obserwuje się natomiast w obecności szczawianu i malonianu. Ta zmiana barwy spowodowana jest selektywną cyklizacją molekuly chemosensora indukowaną anionem, która prowadzi do powstania barwnego kationu 2,4,6-trifenylopiryliowego. Badany chemosensor pozwala także na kolorymetryczne rozróżnienie dwóch izomerów, a mianowicie maleinianu i fumaranu. Roztwór pozostaje żółty po dodaniu izomeru *trans* (fumaranu), a zmienia kolor na różowy w obecności izomeru *cis* (maleinianu).



Rys. B.17. (a) Mechanizm cyklizacji molekuly chemosensora indukowanej anionem dikarboksylianowym, na przykładzie szczawianu (b) Chemosensor kolorymetryczny zawierający ugrupowanie pent-2-en-1,5-dionu [88].

J.-l. Wu ze współpracownikami [83] spreparowali chemosensory dla anionów dikarboksylianowych ${}^{-}\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^{-}$ (gdzie $n = 1-4$), działające w roztworze DMSO w oparciu o zjawiska absorpcji optycznej i fluorescencji. Grupa receptorowa chemosensora zawiera grupy tiomocznikowe i amidowe, dzięki którym możliwe jest skoordynowanie dianionów za pomocą wiązań wodorowych (*rys. B.18*). Największe zmiany w widmach fluorescencji i absorpcji obserwowano w przypadku adypinianu ($n = 4$). Za pomocą miareczkowań spektrofotometrycznych i spektrofluorymetrycznych ustalono, że stechiometria kompleksu wynosi 1:1, obliczono także jego stałą asocjacji. Selektyność badanego chemosensora w stosunku do adypinianu widoczna jest już gołym okiem. Po dodaniu do roztworu chemosensora soli tetrabutylamoniowej adypinianu obserwuje się bowiem zmianę barwy roztworu z jasnożółtej na czerwono-pomarańczową.



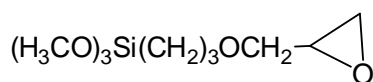
Rys. B.18. Chemosensor działający selektywnie na aniony adypinianowe w roztworze DMSO w oparciu o zjawiska absorpcji optycznej i fluorescencji [83].

C. ODCZYNNIKI, APARATURA I PREPARATYKA

C.1. Odczynniki chemiczne

C.1.1. Alkoksydy i ich pochodne

1. tetrametoksylan, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, **TMOS**, 98% (Aldrich),
2. tetraetoksylan, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, **TEOS**, 98% (Aldrich),
3. 3-aminopropylotrimetoksylan, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, **APTMS**, 97% (Aldrich),
4. 3-merkaptopropylotrimetoksylan, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, **MPTMS**, 95% (Aldrich),
5. 3-glicydoksypropylotrimetoksylan, **GLYMO**, 98% (Aldrich)



C.1.2. Sole metali

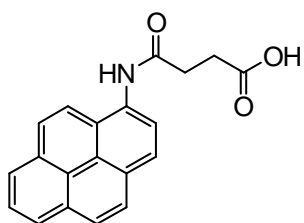
1. trihydrat azotanu(V) litu, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
2. azotan(V) sodu, NaNO_3 , cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
3. dihydrat cytrynianu trisodowego, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
4. dihydrat etylenodiaminotetraoctanu disodu, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **EDTA**, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
5. azotan(V) potasu, KNO_3 , cz.d.a. (Standard),
6. heksahydrat chlorku magnezu, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
7. tetrahydrat azotanu(V) wapnia, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
8. azotan(V) baru, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
9. chlorek kobaltu(II), CoCl_2 bezwodny, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
10. heksahydrat azotanu(V) niklu(II), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
11. azotan(V) miedzi(II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 99,999% (Aldrich),
12. heksahydrat azotanu(V) cynku(II), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),

13. tetrahydrat azotanu(V) kadmu(II), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
14. chlorek cyny(II), SnCl_2 bezwodny, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
15. azotan(V) ołowiu(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne).

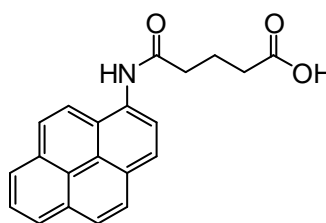
C.1.3. Chemosensory

C.1.3.1. Fluorojonofory

(A) pochodne pirenu [89]:

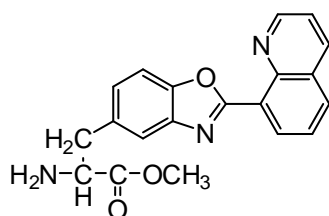


Pir1



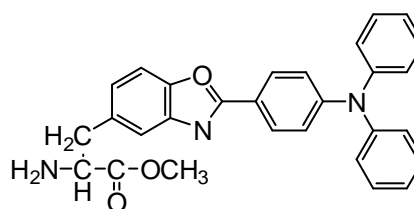
Pir2

(B) pochodna chinoliny [90]



ChinNH₂

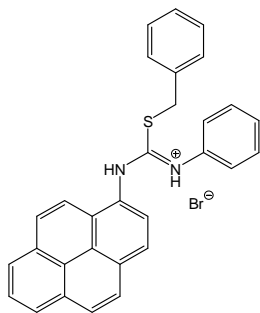
(C) pochodna fenylowa [91]



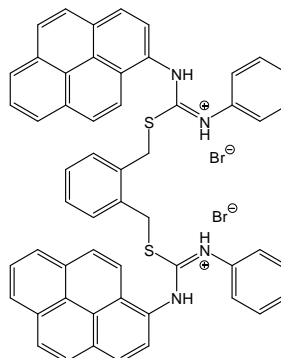
PhNH₂

C.1.3.2. Chromojonofory [92]

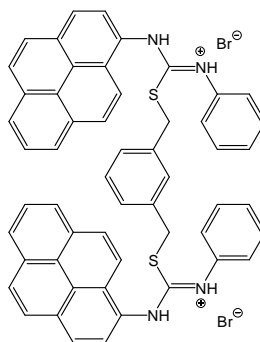
(A)

*mono*

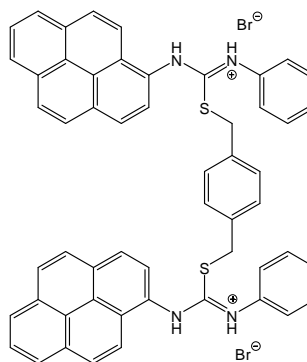
(B)

*di-1,2*

(C)

*di-1,3*

(D)

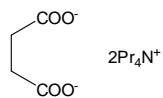
*di-1,4*

C.1.4. Odczynniki różne

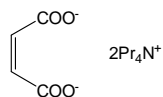
1. 25% roztwór chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego w wodzie, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, **CTAC** (Aldrich),
2. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, **CTAB**, cz.d.a. (Fluka),
3. N,N'-diizopropylkarbodiimid, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}=\text{C}=\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, **DIC**, 99% (Aldrich),
4. trietyloamina, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, Et_3N , 99,5% (Aldrich),
5. kwas L(+)-askorbinowy, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, cz.d.a. (Chempur),
6. wodorotlenek sodu, NaOH , cz.d.a. (Standard),
7. 35% kwas solny, HCl , cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
8. 25% roztwór amoniaku w wodzie, NH_3 , cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),

9. octan tetrapropyloamoniowy, $\text{CH}_3\text{COO}^-(^+\text{NPr}_4)$ [92],

10. bursztynian tetrapropyloamoniowy [92],



11. maleinian tetrapropyloamoniowy [92],



C.1.5. Rozpuszczalniki

1. alkohol metylowy, CH_3OH , MeOH, cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
2. alkohol etylowy, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, EtOH, bezw., cz.d.a., 99,8% (Eurochem),
3. chloroform, CHCl_3 , cz.d.a. (Chempur),
4. *n*-heptan, C_7H_{16} , cz.d.a. (Polskie Odczynniki Chemiczne),
5. acetonitryl, CH_3CN , 99,9% do HPLC (SuperGradient Lab-Scan),
6. woda dejonizowana.

C.2. Aparatura pomiarowa i urządzenia

1. Spektrofotometr UV-Vis *Perkin-Elmer Lambda 35* z przystawką do próbek stałych (sfera całkująca firmy *Labsphere*).
2. Spektrofluorymetr *Perkin-Elmer LS 50B* z przystawką do próbek stałych (proszkowych).
3. Spektrofluorymetr do pomiaru czasów zaniku fluorescencji *CD-900* firmy *Edinburgh Analytical* z diodą UV *N-16* ($\lambda_{wzb} = 339$ nm) firmy *IBH*.
4. Dyfraktometr *DRON-3.0 SEIFERT* z lampą o anodzie miedzianej (45 kV, 30 mA).
5. Dyfraktometr (SAXS) *Rigaku D/MAX- π* , stosujący promieniowanie $\text{CuK}\alpha = 1,5418$ Å, 40 kV, 100mA.
6. Miernik do pomiarów adsorpcji azotu *AREA II* (Stroenlein Instruments, Germany).
7. Spektrometr FTIR *Mattson Genesis II Gold* z detektorem mikroskopowym firmy *Momentum*.
8. Analizator termiczny firmy *NETZSCH TG 209* sprzężony on-line ze spektrometrem *BRUKER FTIR IFS 66*.
9. Analizator termiczny *STA 449 F3 JUPITER* firmy *NETZSCH* sprzężony on-line z kwadropolowym spektrometrem mas *QMS 403C Aëolos*.
10. Analizator elementarny *AE 1108* firmy *CARLO ERBA*.
11. Spektrometr EPR firmy *Bruker ESP 300E* pracujący w paśmie X (9,1-9,9 GHz), wyposażony w miernik pola magnetycznego *Bruker NMR ER 033m* oraz miernik częstotliwości promieniowania mikrofalowego *Hewlett-Packard*.
12. Piec mufłowy typu *FCF* firmy *Czylok* z programatorem temperatury *SM946*.
13. Lampa UV *Benda* typu *NU-15 KL* o mocy 2x15W, długość fali emitowanego promieniowania 254 i 366 nm.
14. Analizator sitowy *Retsch* typu *AS 200 Basic* z zestawem kalibrowanych sit. Wyodrębniono frakcje ziaren: 0,125-0,25 mm i 0,25-0,50 mm.
15. Wirówka *Labart* typu *MPW-250*.
16. Suszarka próżniowa *Heraeus Instruments Vacutherm*.
17. Suszarka *Salvis Thermocenter*.

C.3. Preparatyka

C.3.1. Nośniki tlenkowe

C.3.1.1. Mikroporowata krzemionka amorficzna (SIL)

Nośnik *SIL* preparowałam metodą zol-żel. W tym celu 4,88 ml TMOS rozpuściłam w 10 ml metanolu, roztwór mieszano 0,5 h. Podczas mieszania, do zolu dodałam 0,5 ml wodnego roztworu amoniaku (25% roztwór NH_3 rozcieńczony wodą w stosunku objętościowym $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$ równym 1:1). Po kilku minutach nastąpiło żelowanie. Próbkę pozostawiłam na dwa dni w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewałam ją w suszarce próżniowej w temperaturze 120 °C przez 3 h w celu usunięcia alkoholu metylowego, wody oraz amoniaku z porów żelu. Otrzymane próbki kserożelowe rozdrobniłam w moździerz i za pomocą analizy sitowej wydzieliłam dwie frakcje ziaren o średnicach 0,125-0,25 mm oraz 0,25-0,50 mm.

C.3.1.2. Krzemionki mezoporowate

Materiały mezoporowate preparowałam metodą templatowania. Substancję kierującą syntezą (templat) stanowił surfaktant kationowy CTAC.

Krzemionka mezoporowata typu MCM-41

CTAC rozpuściłam w wodzie dejonizowanej, a następnie dodałam wodny roztwór amoniaku i alkohol etylowy [93]. Roztwór mieszał się 15 min., po czym dodałam TEOS. Otrzymałam mieszaninę o następujących stosunkach molowych: TEOS : CTAC : NH_3 : H_2O : EtOH = 1 : 0,3 : 11 : 144 : 58. Po mieszanii przez 2 h, biały osad MCM-41 odwirowałam, a potem przemyłam kolejno wodą dejonizowaną i metanolem. Otrzymany materiał mezoporowaty suszyłam w próżni w temperaturze 120 °C przez 2,5 h w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalników. Na koniec, aby usunąć surfaktant z porów krzemionki zastosowałam dwie metody: (a) ekstrakcję 1-molowym roztworem kwasu solnego w mieszaninie EtOH/*n*-heptan (1:1, v/v) w ciągu 6 h w aparacie Soxhleta, albo (b) kalcynację w piecu w temperaturze 550 °C przez 5 h. Z krzemionki oczyszczonej za pomocą ekstrakcji usunęłam z porów pozostałości rozpuszczalników i kwasu solnego przez suszenie w próżni w temperaturze 120 °C przez 2 h.

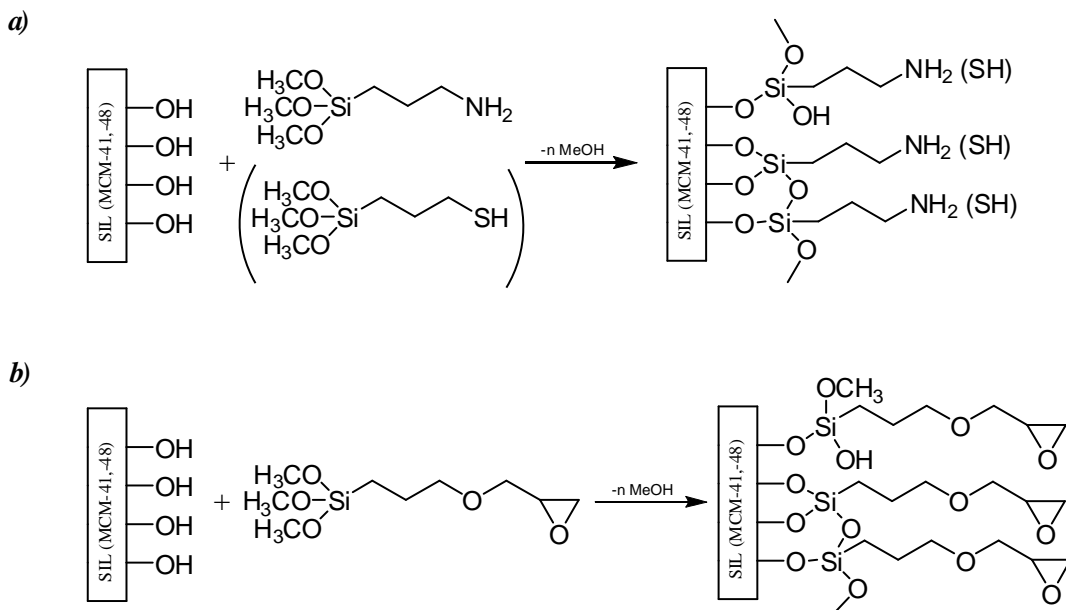
Krzemionka mezoporowata typu MCM-48

Zmieszałam następujące składniki w stosunkach molowych: TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : 1 : 5·10⁻⁵ [94]. Roztwór ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Następnie, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, dodałam etanol, wodę dejonizowaną, kwas solny i CTAC w takiej ilości, aby końcowy stosunek molowy składników wynosił TEOS : EtOH : H₂O : HCl : CTAC = 1 : 20 : 5 : 0,004 : 0,14. Otrzymany zol dojrzewał przez 1 tydzień. W tym czasie nastąpiło odparowanie rozpuszczalników i wykrystalizowanie MCM-48. Tak uzyskaną krzemionkę suszyłam w próżni w temperaturze 120 °C przez 3 h w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalników. Następnie próbkę kruszyłam w moździerzu i wyodrębniłam frakcje o wielkości ziaren 0,125-0,25 mm oraz 0,25-0,50 mm. Aby usunąć surfaktant z kanałów krzemionki stosowałam, tak jak w przypadku MCM-41, dwie metody: (a) ekstrakcję etanolem w ciągu 6 h w aparacie Soxhleta, albo (b) kalcynację w piecu w temperaturze 550 °C przez 5 h. Krzemionkę oczyszczoną za pomocą ekstrakcji suszyłam w suszarce próżniowej w temperaturze 120 °C przez 2 h.

C.3.2. Modyfikacja powierzchni nośników krzemionkowych

Powierzchnie krzemionek zmodyfikowałam grupami organicznymi za pomocą reakcji kondensacji z pochodnymi alkoksydów: APTMS, MPTMS oraz GLYMO. W tym celu sporządziłam roztwory wymienionych alkoksydów o stężeniu 0,2 M w chloroformie. Następnie mieszałam roztwory z próbkami krzemionki w proporcji 100 ml roztworu na 3 g krzemionki, otrzymaną mieszaninę pozostawiłam na 24 h w temperaturze pokojowej. Zachodzące reakcje przedstawiono na *rys. C.1*. Krzemionki przemyłam chloroformem i suszyłam w próżni w temperaturze 120 °C przez 3 h. Otrzymałam w ten sposób krzemionki zmodyfikowane grupami amino-, tio- lub epoksypropylowymi. Wśród zmodyfikowanych krzemionek była taka, którą wyposażono w dwie grupy funkcyjne: aminopropylową i tiopropylową. W tym przypadku sporządziłam roztwór APTMS i MPTMS w chloroformie, w którym stężenie obu pochodnych alkoksydów wynosiło 0,2 M. Dalej postępowałam tak, jak zostało opisane powyżej.

Otrzymałam w ten sposób różne rodzaje modyfikowanych nośników krzemionkowych, które oznaczyłam symbolicznie w następujący sposób: *MCM-48-APTMS*, *MCM-48-MPTMS*, *MCM-48-(APTMS+MPTMS)*, *MCM-48-GLYMO*, *MCM-41-APTMS*, *SIL-APTMS*, oraz *SIL-(APTMS+MPTMS)*.



Rys. C.1. Reakcje zachodzące podczas modyfikacji powierzchni krzemionek za pomocą:

(*a*) APTMS lub MPTMS albo (*b*) GLYMO.

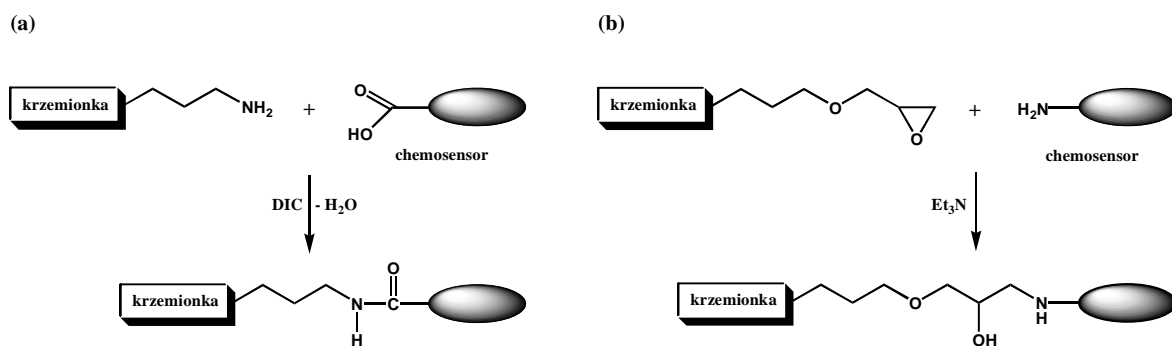
C.3.3. Modyfikacja krzemionek za pomocą mieszaniny *CTAB/ask* w środowisku zasadowym

Nośniki krzemionkowe z grupami amino- lub tiopropylowymi na powierzchni zmodyfikowałam dodatkowo za pomocą surfaktanta CTAB i kwasu askorbinowego (*CTAB/ask*).

W tym celu sporządziłam mieszaninę *CTAB/ask*, mieszając następujące roztwory wodne: 0,5 ml 0,1 M kwasu askorbinowego, 10 ml 0,1 M CTAB i 0,1 ml roztworu NaOH o stężeniu 1,0 M. Następnie w otrzymanym roztworze zanurzyłam próbki krzemionki. Impregnacja trwała 24 h w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu impregnacji krzemionkę przemyłam kilkakrotnie wodą dejonizowaną, a potem wysuszyłam w temperaturze 40 °C.

C.3.4. Kotwiczenie fluorojonoforów na krzemionce

Badane fluorojonofory posiadają dwa rodzaje kotwiczących grup funkcyjnych: karboksylową albo aminową. W przypadku molekuł fluorojonoforów wyposażonych w grupę karboksylową (*Pir1*, *Pir2*), reakcję kotwiczenia prowadziłam na krzemionkach z grupą aminopropylową na powierzchni *MCM-41(48)*–*APTMS*. W tym celu sporządziłam roztwór fluorojonofora o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-5}$ M w chloroformie, a w roztworze tym zanurzyłam zmodyfikowany nośnik krzemionkowy w proporcji 3 g krzemionki na 100 ml roztworu, następnie dodałam 50 μ l aktywatora DIC. Tę mieszaninę reakcyjną pozostawiłam na dwa dni, potem próbkę przemyłam chloroformem i wysuszyłam w temperaturze 60 °C. Między grupami aminowymi z powierzchni krzemionki a molekułami fluorojonofora zaszła reakcja kondensacji, w wyniku której powstało wiązanie amidowe. Schemat reakcji przedstawiłam na *rys. C.2(a)*.



Rys. C.2. Schematy reakcji kotwiczenia molekuł chemosensorów na powierzchni krzemionek modyfikowanych: (a) grupami aminopropylowymi i (b) grupami epoksypropylowymi.

Molekuły fluorojonoforów posiadające grupę aminową (*ChinNH₂*, *PhNH₂*), zakotwiczone zostały na krzemionkach zmodyfikowanych *GLYMO* (*MCM-48*–*GLYMO*). Aby to zrealizować, zanurzyłam porcję 3 g krzemionki w 100 ml chloroformowego roztworu fluorojonofora ($c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ M) i dodałam Et₃N do osiągnięcia pH ok. 8. Mieszaninę pozostawiłam na 1 tydzień, po tym czasie próbkę przemyłam kilkakrotnie chloroformem i wysuszyłam w temperaturze 60 °C. Schemat reakcji kotwiczenia

fluorjonofora na grupach epoksypropylowych z powierzchni krzemionki przedstawiłam na *rys. C.2(b)*.

Otrzymane materiały poddałam następnie ekstrakcji za pomocą EtOH przez 5,5 h, aby usunąć niezwiązane chemicznie molekuly fluorjonofora i inne zanieczyszczenia. Potem próbki zostawiłam w temperaturze pokojowej do wyschnięcia.

C.3.5. Chemisorpcja jonów metali na powierzchni badanych materiałów

Próbki analizowanych materiałów w ilości 0,2 g umieściłam w 10 ml wodnych roztworów soli metali o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Czas odpowiedzi materiału rozpoznawczego wynosił kilkanaście sekund. Następnie próbki przemyłam wodą dejonizowaną i wysuszyłam w temperaturze 60 °C.

W celu sprawdzenia selektywności rozpoznania jonów Cu^{2+} (bądź Pb^{2+}) przez badane materiały, sporządziłam roztwory zawierające mieszaninę równomolowych ilości jonów metali, w tym także jony analizowane (Cu^{2+} albo Pb^{2+}). Stężenie jonów poszczególnych metali w mieszaninie wynosiło $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Sporządziłam również roztwory porównawcze, zawierające jony każdego z badanych metali z osobna w takim samym stężeniu jak w mieszaninach.

Aby wyznaczyć krzywe kalibracji, czyli wykresy zależności intensywności fluorescencji badanych materiałów od stężenia jonów Cu^{2+} albo Pb^{2+} , przygotowałam roztwory wodne zawierające te jony w zakresie stężeń od 10^{-7} do 0,2 M.

C.3.6. Regeneracja materiałów rozpoznawczych

C.3.6.1. Cykle chemisorpcja-desorpcja jonów Cu^{2+}

Chemisorpcję jonów Cu^{2+} z roztworu o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-3}$ M na materiale rozpoznawczym (w ilości 0,2 g) prowadziłam tak, jak zostało to opisane w par. C.3.5.

W pierwszym etapie procesu desorpcji badaną próbkę zanurzyłam na 2 h w 15 ml HCl o stężeniu 1 M. Nastąpiła wówczas dekompozycja kompleksu z jonami Cu^{2+} i jednoczesne sprotonowanie grup receptorowych. Następnie, po zdekantowaniu roztworu i kilkukrotnym przemyciu wodą dejonizowaną, próbkę poddałam impregnacji w 15 ml 0,1-molowego roztworu NH_3 , w celu deprotonacji grup receptorowych. Po upływie 24 h próbka została kilkukrotnie przemyta wodą dejonizowaną, a potem wysuszona w temperaturze 100 °C w próżni w ciągu 2 h, aby usunąć z porów pozostałości amoniaku. Po

tych czynnościach próbka poddana została ponownej chemisorpcji. Przeprowadziłam cztery pełne cykle chemisorpcja-desorpcja jonów Cu^{2+} .

C.3.6.2. Cykle chemisorpcja-desorpcja jonów Pb^{2+}

Chemisorpcję jonów Pb^{2+} z roztworu o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-3}$ M na materiale rozpoznawczym (w ilości 0,2 g) prowadziłam tak, jak zostało to opisane w par. C.3.5.

Proces desorpcji składał się z kilku etapów. Najpierw próbkę zanurzyłam w 15 ml roztworu EDTA o stężeniu 0,1 M. Ligand ten tworzy z jonami Pb^{2+} silny kompleks. Po upływie 24 h próbkę przemyłam wodą dejonizowaną i umieściłam w 15 ml 1-molowego HCl na kolejne 24 h, aby sprotonować grupy receptorowe materiału rozpoznawczego i ostatecznie usunąć jony Pb^{2+} . Następnie, po przemyciu wodą dejonizowaną, impregnacji w 15 ml 0,1-molowego roztworu NH_3 przez 24 h (deprotonacja grup receptorowych) oraz ponownym przemyciu wodą dejonizowaną, próbkę suszyłam przez 2 h w temperaturze 100 °C w próżni, aby pozbyć się pozostałości amoniaku. Po tych czynnościach próbka nadawała się do kolejnej chemisorpcji. Przeprowadziłam cztery pełne cykle chemisorpcja-desorpcja jonów Pb^{2+} .

D. POMIARY

D.1. Pomiary fluorescencji

D.1.1. Widma wzbudzenia

Aby zarejestrować widma wzbudzenia próbki proszkowej umieszczonej w przystawce (patrz par. C.2), detekcję ustawiłam na długość fali, która odpowiadała maksimum najbardziej intensywnego pasma emisji, charakterystycznego dla danego materiału. I tak, dla materiałów zawierających pochodne pirenu (*Pir1*, *Pir2*) $\lambda_{\text{obs}} = 382$ nm, dla materiału *MCM-48_(e)-GLYMO-PhNH₂* $\lambda_{\text{obs}} = 450$ nm, a dla *MCM-48_(e)-GLYMO-ChinNH₂* $\lambda_{\text{obs}} = 416$ nm, natomiast dla *SIL-APTMS* i *SIL-APTMS-CTAB/ask* $\lambda_{\text{obs}} = 402$ nm. Dla materiałów, w których skład wchodziły molekuly fluorojonoforów zastosowałam szerokość szczeliny 2,5 nm, natomiast szczelinę 4,0 nm dla pozostałych.

D.1.2. Widma fluorescencji

Emisję wzbudzałam promieniowaniem o długości fali, odpowiadającej pozycji najbardziej intensywnego pasma w widmie wzbudzenia, charakterystycznego dla danego materiału. Dla materiałów zawierających pochodne pirenu *Pir1* i *Pir2* $\lambda_{\text{wzb}} = 340$ nm, dla materiałów *MCM-48_(e)-GLYMO-ChinNH₂* i *MCM-48_(e)-GLYMO-PhNH₂* $\lambda_{\text{wzb}} = 350$ nm, dla *SIL-APTMS* i *SIL-APTMS-CTAB/ask* $\lambda_{\text{wzb}} = 236$ albo 335 nm. Dla materiałów, w których skład wchodziły molekuly fluorojonoforów zastosowałam szerokość szczeliny 2,5 nm, natomiast szczelinę 4,0 nm dla pozostałych.

D.1.3. Degradacja fotochemiczna materiałów

Badany materiał poddałam działaniu promieniowania UV z lampy ultrafioletowej (patrz par. C.2). Lampę ustawiłam w takiej odległości od próbki, aby powierzchnia badanego materiału pochłaniała promieniowanie o mocy $0,014 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Systematycznie, po upływie przyjętych okresów czasu rejestrowałam widma fluorescencji próbki. Próbki zawierające pochodne pirenu naświetlane były promieniowaniem o długości fali 366 nm, natomiast próbki modyfikowanej organicznie krzemionki *SIL* promieniowaniem o długości

fali 254 nm. Intensywność najsilniejszego pasma emisyjnego w widmach posłużyła do wyznaczenia krzywej zależności intensywności emisji od czasu naświetlenia.

D.2. Widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)

Widma EPR wykonano za pomocą spektrometru opisanego w par. C.2. Próbkę umieszczono w kapilarach kwarcowych o średnicy 1 mm. Modulacja pola magnetycznego wynosiła 100 kHz. Oszacowane odchylenia standardowe parametrów spektralnych wynosiły: $g_{\parallel} \pm 0,003$, $g_{\perp} \pm 0,005$, $A_{\parallel} \pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} \pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Za pomocą spektroskopii EPR uzyskano informacje na temat zmian w otoczeniu koordynacyjnym jonów Cu^{2+} skompleksowanych przez grupy receptorowe fluorjonoforów zakotwiczonych na powierzchni krzemionki. Otrzymane sygnały interpretowano w oparciu o Hamiltonian spinowy dla jonów d^9 o symetrii osiowej:

$$\mathcal{H} = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (6)$$

gdzie: z jest osią symetrii, β to magneton Bohra, S i I – operatory spinu, elektronowy i jądrowy, H_x , H_y , H_z statyczne składowe pola magnetycznego, g_{\parallel} i g_{\perp} równoległa i prostopadła składowa tensora g , A_{\parallel} i A_{\perp} składowe równoległa i prostopadła nadsubtelnego tensora A .

Widma EPR kompleksów Cu^{2+} zostały zinterpretowane z zastosowaniem metody Kneubühla [95]. Symulacje komputerowe widm przeprowadzono na podstawie Hamiltonianu spinowego [równ. (6)]. Widma analizowano za pomocą programu do symulacji komputerowych opartego na polach rezonansowych oszacowanych według metody Sakaguchi [96], jak również przy użyciu programu WinEPR SimFonia, wersja 1.25.

D.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze opisanym w par. C.2. Warunki pomiarów były następujące: kąt padania wynosił 6° , kąt dywergencji szczeliny 1° , średnica szczeliny wychodzącej wynosiła 0,15 mm, użyto filtra niklowego i licznika

scyntylicyjnego z analizatorem wysokości impulsu. Dyfraktometr skalibrowano przy użyciu odnośnika SRM 1976.

D.3.1. Rozpraszanie promieni Röntgena pod małymi kątami (SAXS)

Wykresy rejestrowano na dyfraktometrze (patrz podrozdz. C.2), a obliczenia parametrów wykonano w oparciu o potęgowe prawo rozpraszania:

$$I(q) = I_0 \cdot q^{-\alpha} \quad (7)$$

gdzie: I_0 to początkowe natężenie promieniowania, α jest rozmiarem fraktala, q to wahania wektora falowego $q = 4\pi\lambda^{-1} \cdot \sin(\theta/2)$, gdy λ to długość fali promieniowania, a θ – kąt padania promieni.

D.4. Pomiary adsorpcji azotu (metoda BET)

Pomiary sorpcji azotu do określenia pola powierzchni właściwej i średnicy porów nośników krzemionkowych wykonano w temperaturze 77 K za pomocą miernika opisanego w par. C.2 z wykorzystaniem metody BET.

D.5. Widma w podczerwieni

Widma FTIR wykonane zostały techniką odbiciową przy użyciu aparatury opisanej w par. C.2. Badane próbki umieszczano na pokrytej cienką warstwą złota płytce szklanej, a następnie za pomocą mikroskopu wybierano do pomiarów ziarna o odpowiedniej wielkości, na które kierowano wiązkę promieniowania.

D.6. Analiza termogravimetryczna

Analizy TG-FTIR oraz TG-MS wykonano za pomocą aparatury opisanej w par. C.2. Zastosowanie sprzężenia dwóch metod umożliwia dodatkowo rejestrację widm w podczerwieni (albo krzywych natężenia prądów jonowych) gazowych produktów powstających w trakcie rozkładu termicznego. Warunki pomiaru dla TG-FTIR były

następujące: atmosfera argonu, przepływ argonu 18 cm³/min., zakres temperatur 20-1000 °C, szybkość ogrzewania 10 K/min., tygiel korundowy. Warunki pomiaru dla TG-MS to: atmosfera argonu, przepływ argonu 20 cm³/min., zakres temperatur 36-1000 °C, szybkość ogrzewania 10 K/min., tygiel korundowy.

D.7. Analiza elementarna

Analizę elementarną badanych materiałów wykonano przy użyciu aparatury opisanej w par. C.2. Zastosowana technika oznaczania zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki bazuje na metodzie „błyskawicznego spalania dynamicznego”. Próbki umieszcza się w pojemnikach cynowych. W założonych odstępach czasu następuje spalanie próbek w pieco-reaktorze kwarcowym w temperaturze 1020 °C w atmosferze helu wzbogaconego tlenem. Błyskawiczne spalanie aktywowane jest cyną, a ilościowe spalanie osiąga się przez przepuszczenie mieszaniny gazów przez katalizator (WO₃). Otrzymaną mieszaninę gazów spalinowych rozdzielono za pomocą kolumny chromatograficznej (Poropak PQS) i sklasyfikowano jako N₂, CO₂, H₂O i SO₂ przy pomocy detektora przewodności cieplnej, który daje sygnał wyjściowy proporcjonalny do stężenia poszczególnych składników mieszaniny.

D.8. Miareczkowanie spektrofotometryczne

Zdolności kompleksotwórcze chromojonoforów *mono*, *di-1,2*, *di-1,3* i *di-1,4* (patrz par. C.1.3) z anionami organicznymi (octanowym, maleinianowym i bursztynianowym) badałam za pomocą miareczkowania spektrofotometrycznego. Roztwór receptora o stężeniu 1·10⁻⁵ M i objętości 2 ml wprowadzałam do kwarcowej kuwety o grubości 1 cm za pomocą pipety automatycznej. Następnie, przy użyciu strzykawki 0,5 ml (Hamilton) sprzężonej ze śrubą mikrometryczną, dodawałam porcjami titrant. W skład titranta wchodził receptor o takim samym stężeniu jak w kuwecie oraz sól tetrapropyloamoniowa odpowiedniego anionu. Stężenia anionów dobrałam tak, aby uzyskać stosunek molowy reagentów 1:1 po dziesięciu krokach pomiarowych. Objętość roztworu miareczkującego, przypadająca na jeden krok wynosiła 4,155·10⁻³ ml. Pomiar prowadzono do momentu uzyskania stosunku molowego [anion]:[receptor] = 5:1. Po dodaniu każdej porcji roztworu miareczkującego rejestrowałam widmo absorpcyjne w zakresie od 220 do 450 nm.

Pomiary wykonywałam w acetonitrylu oraz w rozpuszczalnikach mieszanych acetonitryl/woda i acetonitryl/metanol (1:1, v/v) w temperaturze pokojowej.

Wyniki miareczkowań przedstawiłam w postaci wykresów zależności absorbancji od stosunku molowego [anion]:[receptor] dla długości fal, dla których zmiany w widmach były największe. Na podstawie tych wykresów określiłam stechiometrie tworzonych kompleksów. Termodynamiczne stałe trwałości kompleksów wyznaczyłam przy użyciu programu SPECFIT 3.03.36 [97].

E. WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA

E.1. Nośniki krzemionkowe

E.1.1. Technika SAXS

Kserożel krzemionkowy, jak inne kserożele tlenkowe, należy do grupy *żeli chemicznych* [98], których struktura powstała dzięki wiązaniom kowalencyjnym. Rozpraszanie światła, promieni Röntgena albo neutronów pozwala charakteryzować strukturę materiałów żelowych z punktu widzenia fraktali, gdyż intensywność rozpraszania materiału stałego zależy od zmian gęstości elektronowej, a ta z kolei od jego struktury.

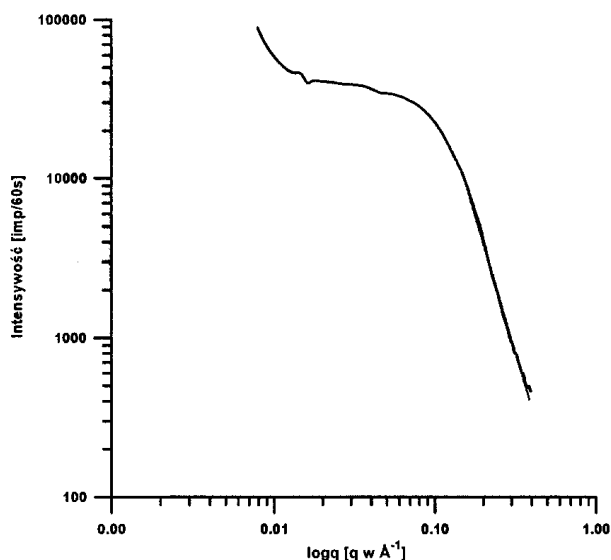
Obiekty fraktalowe powstały przez agregację małych cząstek o niemal identycznych rozmiarach. Rozróżnia się trzy typy struktury fraktali: *masowy*, *porowy* oraz *powierzchniowy* [99]. Punktem mojego zainteresowania jest fraktal masowy, często powstający w procesie, który prowadzi do mniej lub bardziej przezroczystych agregatów.

Do charakterystyki badanego kserożelu krzemionkowego otrzymanego w procesie zol-żel katalizowanego zasadą (NH_3), zastosowano technikę SAXS. W tej technice, jak wiadomo, rozpraszanie promieni Röntgena zachodzi w naświetlanym materiale dzięki różnicom w rozkładzie gęstości elektronowej. Zgodnie z prawem potęgowym [równ. (7)], intensywność rozpraszania jest wprost proporcjonalna do kwadratu różnicy gęstości elektronowej pomiędzy obiektem rozpraszającym a otoczeniem. Jeżeli to prawo jest spełnione dla badanego materiału, to analiza wartości rozmiaru fraktala α pozwala na klasyfikację materiału. Trzeba jeszcze sprawdzić zakres zmienności wartości q , dla którego spełnione jest to prawo.

Kserożel jest stałym układem dwuskładnikowym, trójwymiarowo usieciowanym polimerem, którego pory wypełnione są gazem [100]. Z literatury wiadomo, że rozmiar porów α w materiale takim jak żel krzemionkowy dla układu powierzchniowego fraktal-por, znacznie przekracza wartość 2 [101].

Badając kserożel krzemionkowy preparowany z udziałem katalizatora zasadowego stwierdzono [102], że dobrze rozprasza on promieniowanie Röntgena pod małym kątem i w konsekwencji krzywa SAXS prezentuje modelowy przebieg (*rys. E.1*). W tej sytuacji część prostoliniowa zależności przedstawionej na wykresie spełnia prawo potęgowe, gdy wykładnik potęgowy α równa się 4,42. Właśnie taka wartość wykładnika pozwala

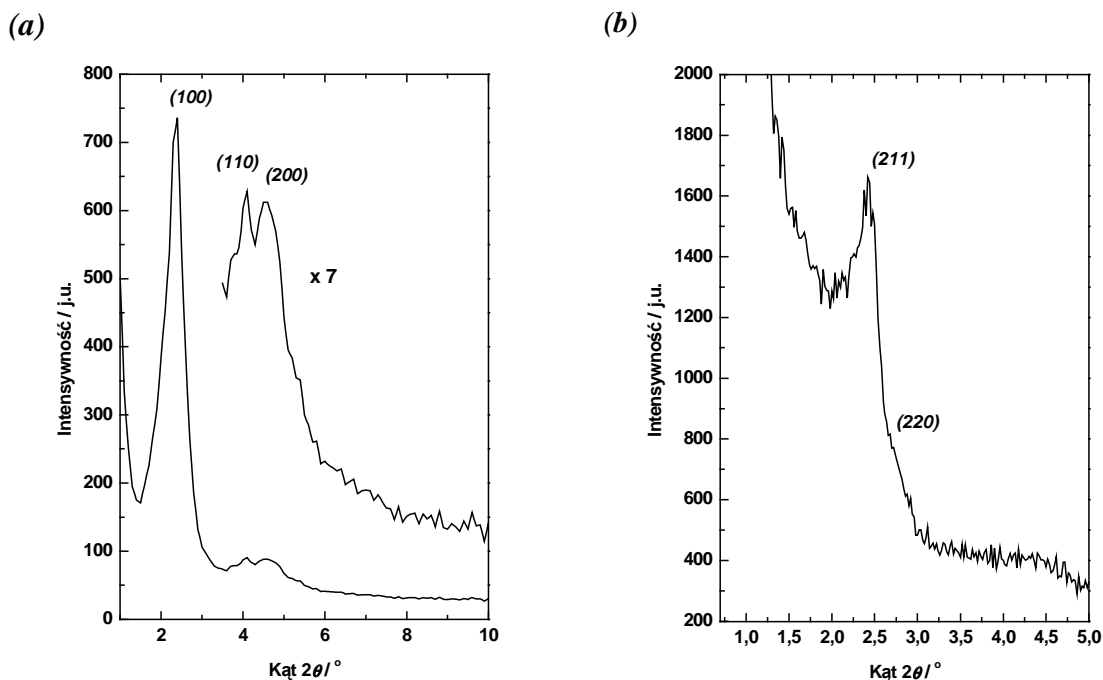
stwierdzić, że w kserożelu krzemionkowym obecne są trójwymiarowe, gładkie, a więc niefraktalne obiekty o rozmytej powierzchni granicznej.



Rys. E.1. Krzywa SAXS dla kserożelu krzemionkowego (kataliza zasadowa) [102].

E.1.2. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) nośników mezoporowatych

Struktura materiałów mezoporowatych została potwierdzona za pomocą pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w niskokątowym zakresie. Dyfraktogram materiału MCM-41 przedstawia trzy piki, dominujący (100) oraz dwa mniejsze (110) i (200) [*rys. E.2(a)*]. Piki te przypisuje się symetrii heksagonalnej ($p6m$). Dyfraktogram krzemionki MCM-48 jest trochę gorzej wykształcony [*rys. E.2(b)*]. Widoczny jest tutaj jeden wyraźny pik (211). Za pomocą analizy drugiej pochodnej można jeszcze dostrzec pik (220). Ten rodzaj dyfraktogramu wskazuje na trójwymiarową strukturę MCM-48 o symetrii regularnej ($Ia3d$).



Rys. E.2. Dyfraktogramy rentgenowskie dla krzemionek mezoporowatych:

(a) MCM-41 oraz (b) MCM-48.

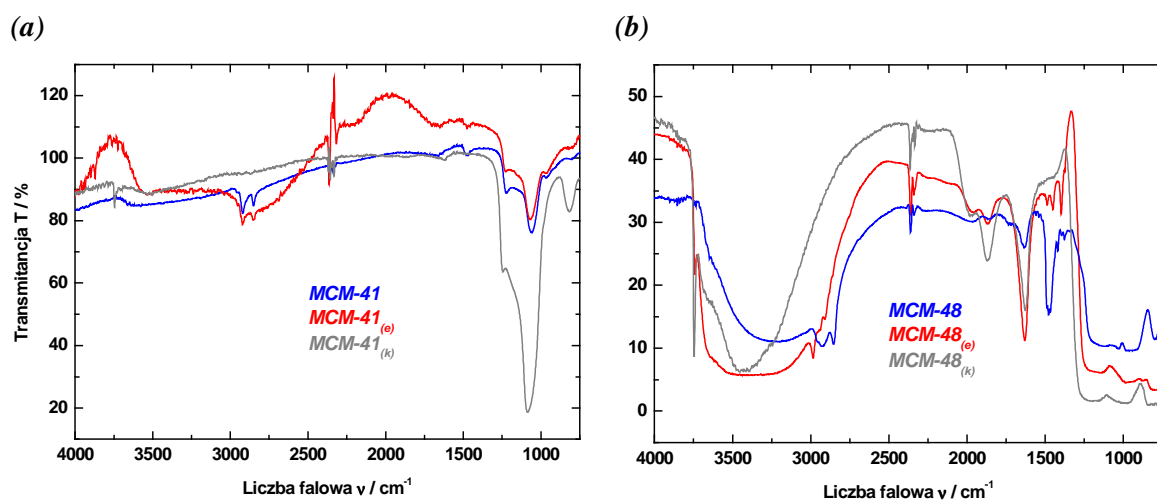
E.1.3. Widma w podczerwieni

E.1.3.1. Ocena skuteczności metod usuwania surfaktanta z kanałów krzemionek mezoporowatych

Materiały rozpoznawcze preparowałam stosując jako nośnik krzemionkę mezoporowatą, oczyszczoną z surfaktanta dwoma sposobami: przez ekstrakcję dla $MCM-48(-41)_{(e)}$ albo kalcynację dla $MCM-48(-41)_{(k)}$ (patrz par. C.3.1.2). Na rys. E.3 przedstawiono widma IR nośników krzemionkowych przed i po oczyszczeniu z surfaktanta.

Bardzo intensywne pasma znajdujące się w pozycji 1100 cm^{-1} i przy niższych wartościach ν są charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych. Pasma w przedziale $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom rozciągającym antysymetrycznym (Si-O-Si) w sieci krzemionki, a pasmo przy ok. 830 cm^{-1} - drganiom rozciągającym (Si-O) w grupie silanolowej. Przy ok. 3400 cm^{-1} usytuowane jest maksimum szerokiego pasma dla drgań rozciągających (O-H) związanych wodorowo grup hydroksylowych, wchodzących głównie w skład grup silanolowych, a także pochodzących od rozpuszczalników, takich jak woda czy alkohol, pozostałych w porach krzemionki. Dla próbek po ekstrakcji $MCM-41_{(e)}$ i

$MCM-48_{(e)}$ pasma te poszerzają się i zwiększają swoją intensywność. Wniosek z tego, że ta metoda oczyszczania powoduje dodatkowe uwodnienie materiałów krzemionkowych. W przypadku krzemionek kalcynowanych $MCM-41_{(k)}$ i $MCM-48_{(k)}$ przy 3750 cm^{-1} pojawia się wąskie pasmo mówiące o obecności w materiałach izolowanych (nie związanych wiązaniami wodorowymi) grup hydroksylowych. Dla nośnika ekstrahowanego $MCM-48_{(e)}$ [rys. E.3(b)] pasmo to również występuje, ale w postaci szczątkowej.



Rys. E.3. Widma IR nośników (a) MCM-41 oraz (b) MCM-48 przed i po ekstrakcji_(e) albo kalcynacji_(k).

Krzemionka MCM-48, nawet po kalcynacji zachowuje bardzo dobrze wykształcone pasma od związanych wodorowo grup $-OH$. W przypadku $MCM-41_{(k)}$ pasmo to prawie zanika po kalcynacji, wyraźnie widoczne jest jedynie pasmo dla izolowanych grup $-OH$. Silnie hydrofobowa krzemionka $MCM-41_{(k)}$ nie stanowi więc tak dobrego nośnika jak $MCM-48_{(k)}$, ze względu na bardzo małą reaktywność swojej powierzchni, spowodowaną niską koncentracją grup silanolowych.

Dwa pasma znajdujące się w zakresie od 3000 do 2840 cm^{-1} odpowiadają asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym wiązania (C-H) w grupach $-CH_3$ i $-CH_2-$. Widać je w widmach obu krzemionek mezoporowatych przed ekstrakcją, czy kalcynacją. Natomiast pasma przy maksimach: 1395 i 1450 cm^{-1} (dla drgań zginających, odpowiednio symetrycznych i asymetrycznych grup $-CH_3$) oraz 1488 cm^{-1} (dla drgań nożycowych $-CH_2-$) widoczne są wyraźnie jedynie w widmie krzemionki MCM-48. Pasma

te mogą pochodzić od rozpuszczalnika (etanolu) uwiecznionego w porach, nieprzereagowanych grup $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ na powierzchni krzemionki, ale głównie pochodzą od surfaktanta CTAC. Na podstawie pasm pochodzących od drgań (C-H) można więc wnioskować o skuteczności metod zastosowanych do oczyszczania krzemionek z surfaktanta. I tak, dla krzemionki $MCM-48_{(e)}$ po ekstrakcji obserwuje się istotne zmniejszenie intensywności pasm przy ok. 3000 cm^{-1} . Mimo to pasma te nadal są widoczne, co świadczy o tym, że ekstrakcja nie usuwa wszystkich molekuł surfaktanta z kanałów krzemionki. Dla krzemionki $MCM-41_{(e)}$ ekstrakcja jest jeszcze mniej skuteczna niż dla $MCM-48_{(e)}$. Całkowite oczyszczenie obu krzemionek z surfaktanta uzyskuje się poprzez kalcynację, bowiem w widmie zarówno $MCM-41_{(k)}$ jak i $MCM-48_{(k)}$ wszystkie pasma przypisane drganiom (C-H) zanikają.

Po kalcynacji uzyskałam więc nośniki krzemionkowe o znacznie lepszej czystości. Wadę stanowi jednak większa hydrofobowość takich krzemionek, ze względu na znaczne zmniejszenie koncentracji grup $-\text{OH}$ na ich powierzchni. Z tego powodu zmniejsza się reaktywność powierzchni, co ma istotny wpływ na podatność na dalsze modyfikacje chemiczne.

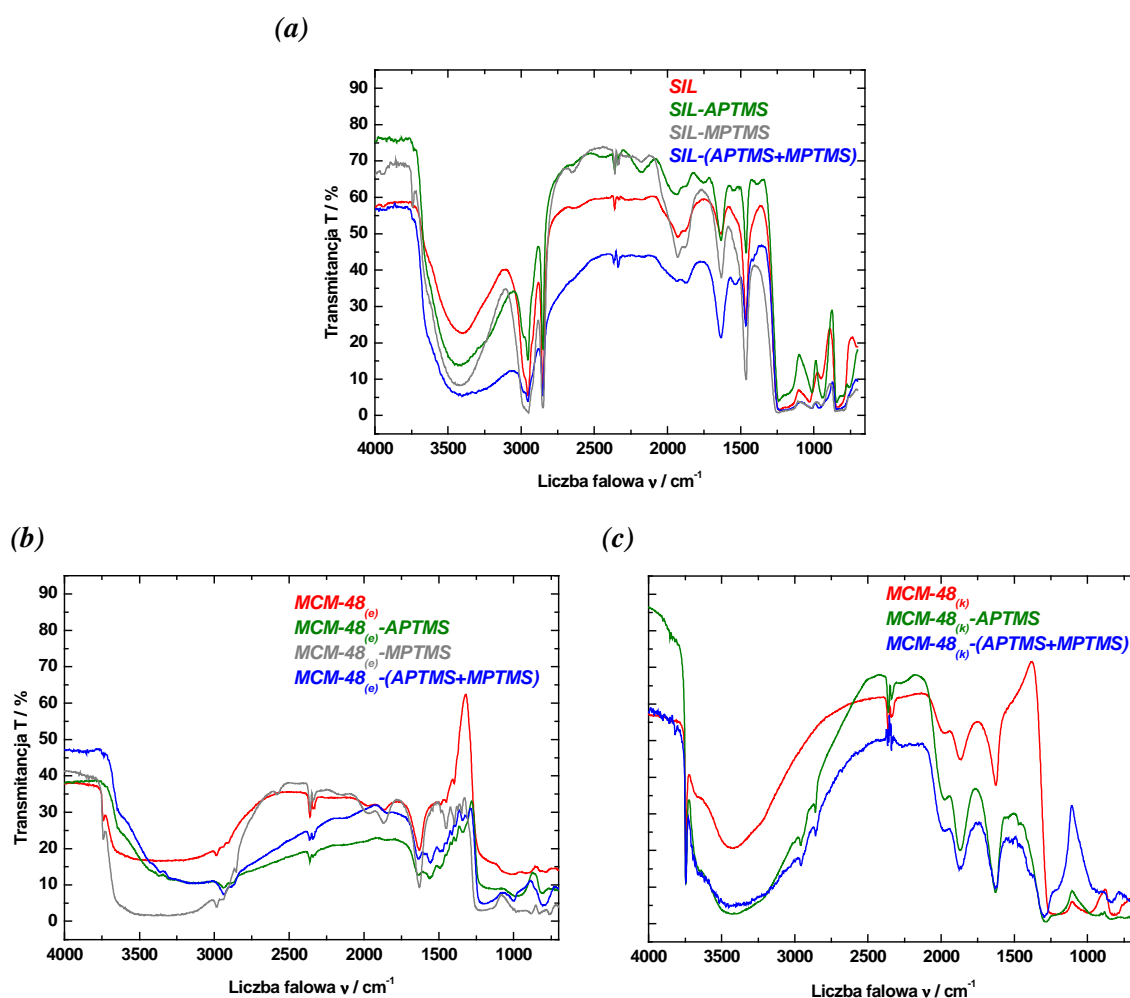
E.1.3.2. Modyfikacja organiczna

Wykonano widma FTIR następujących modyfikowanych nośników krzemionkowych: $SIL\text{-}APTMS$, $SIL\text{-}MPTMS$, $SIL\text{-}(APTMS+MPTMS)$, $MCM-48_{(e)}\text{-}APTMS$, $MCM-48_{(e)}\text{-}MPTMS$, $MCM-48_{(e)}\text{-}(APTMS+MPTMS)$, $MCM-48_{(k)}\text{-}APTMS$ i $MCM-48_{(k)}\text{-}(APTMS+MPTMS)$. Dla porównania wykonano także widma krzemionek SIL , $MCM-48_{(e)}$ i $MCM-48_{(k)}$ przed modyfikacją. Wyniki przedstawiono na **rys. E.4**.

Dwa pasma znajdujące się w zakresie od 3000 do 2840 cm^{-1} odpowiadają, jak wiadomo, drganiom rozciągającym wiązania (C-H) w grupach $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2-$. W przypadku nośników modyfikowanych mogą one dodatkowo pochodzić od grup amino- lub tiopropyloowych. Dla nośników SIL [**rys. E.4(a)**] pasma te mają największą intensywność. Może to być spowodowane tym, że SIL po syntezie jest jedynie suszony, bez dodatkowej obróbki termicznej. Poza tym SIL jako krzemionka amorficzna może zawierać większą niż uporządkowane krzemionki mezoporowate koncentrację grup alkoksyloowych, które nie uległy reakcji hydrolizy. W widmach nośników $MCM-48_{(e)}$ [**rys. E.4(b)**] omawiane pasma są mało intensywne, ale widoczne zarówno przed jak i po modyfikacji. Wynika to głównie z obecności w kanałach krzemionki niewielkiej ilości nie wypłukanego przez ekstrakcję surfaktanta CTAC. Widmo niemodyfikowanej krzemionki $MCM-48_{(k)}$ pozbawione jest

pasem od drgań (C-H). Oczywiście, pojawiają się one po modyfikacji [rys. E.4(c)]. Dlatego też w przypadku nośników $MCM-48_{(k)}-APTMS$ i $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$ obecność pasm w opisywanym zakresie widma świadczy o skutecznym związaniu modyfikujących grup amino- lub tiopropylowych z powierzchnią krzemionki.

W widmach nośników $SIL-APTMS$, $SIL-(APTMS+MPTMS)$, $MCM-48_{(e)}-APTMS$, $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$, $MCM-48_{(k)}-APTMS$ i $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$ można dopatrywać się obecności słabego pasma przy maksimum ok. 1560 cm^{-1} przypisanego drganiom nożycowym grupy $-NH_2$. Wskazuje ono na obecność grup aminopropylowych w krzemionkach. Pasma dla drgań rozciągających tej grupy powinno być widoczne przy ok. 3400 cm^{-1} , ale prawdopodobnie jest ono przesłaniane przez bardzo intensywne pasmo drgań rozciągających (O-H).



Rys. E.4. Widma IR nośników krzemionkowych przed i po modyfikacji APTMS lub MPTMS.

Pasma pochodzące od drgań wiązania (S-H), występujące w zakresie od 2600 do 2550 cm^{-1} jest z natury mało intensywne i wąskie. Widać je jedynie w widmie nośnika *MCM-48_(e)-MPTMS*, zmodyfikowanego grupami tiopropylowymi.

W widmach IR, poza grupami metylowymi i metylenowymi, inne pasma świadczące o skuteczności modyfikacji nośników krzemionkowych są małej intensywności albo w ogóle niewidoczne. Można stąd wnioskować, że koncentracja grup amino- lub tiopropylowych na powierzchni krzemionki jest bardzo mała i dlatego techniką IR nie można z całą pewnością stwierdzić obecności tych grup.

E.1.4. Pole powierzchni właściwej i średnica porów

Metodą BET, ściślej na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji azotu, wyznaczono wartości pola powierzchni właściwej, które zebrano w *tab. E.1*. Po organicznej modyfikacji powierzchni kserożelu krzemionkowego *SIL*, pole powierzchni właściwej ulega nieznacznemu zwiększeniu. Przeciwną tendencję wykazują obie krzemionki mezoporowate typu MCM. Tymczasem przeciętna średnica porów wykazuje tendencję do zmniejszania się w wyniku modyfikacji. Jest to zrozumiałe, gdyż obecność związanych grup organicznych (amino- lub tiopropylowych) w porach zwięża ich średnice. W świetle tego trudny do wyjaśnienia jest fakt, że *SIL* po modyfikacji posiada zwiększoną wartość pola powierzchni właściwej.

Tab. E.1. Pole powierzchni właściwej i przeciętna średnica porów dla materiałów *SIL* i nośników mezoporowatych typu MCM przed i po modyfikacji organicznej.

Nośnik krzemionkowy	Pole powierzchni właściwej [m^2/g]	Przeciętna średnica porów [nm]
<i>SIL</i>	402 ± 5	3,42
<i>SIL-APTMS</i>	463 ± 7	3,04
<i>SIL-MPTMS</i>	440 ± 6	3,03
<i>SIL-(APTMS+MPTMS)</i>	431 ± 7	2,89
<i>MCM-48_(e)</i>	1062 ± 23	2,05
<i>MCM-48_(e)-APTMS</i>	547 ± 16	2,03
<i>MCM-48_(k)</i>	473 ± 13	1,98

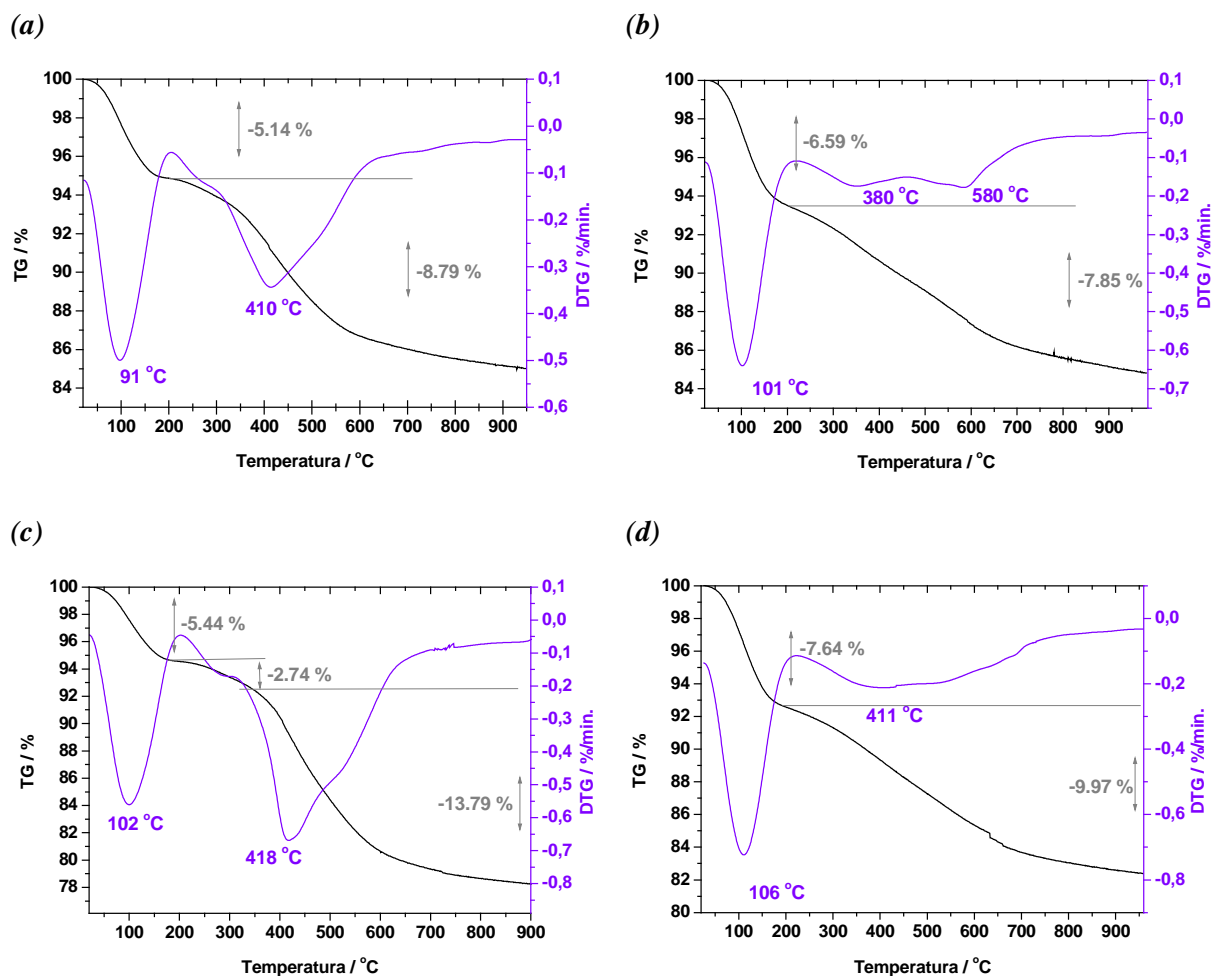
E.1.5. Analiza termograwimetryczna

Zastosowałam termograwimetrię (TG) sprzężoną z dwiema innymi metodami pomiarowymi – spektroskopią w podczerwieni (FTIR) oraz spektrometrią mas (MS), by dowieść skuteczności modyfikacji organicznej nośników krzemionkowych.

E.1.5.1. Pomiary TG-FTIR

Modyfikowane nośniki *SIL*

Jak pokazują wykresy na *rys. E.5*, rozkład termiczny jest dwuetapowy [wątpliwości budzi jedynie przypadek *SIL-APTMS*, *rys. E.5(b)*]. W pierwszym etapie, do temperatury ok. 100 °C, z materiałów odparowane zostały składniki stosunkowo lotne, uwięzione w porach krzemionki, takie jak alkohol i woda. Ten etap wiąże się z ubytkiem masy wynoszącym kilka procent. Drugi etap rozkładu jest wyraźniejszy dla *SIL* i *SIL-MPTMS*. Tym razem ubytki masy są większe niż w poprzednim etapie i wynikają prawdopodobnie z rozkładu termicznego grup organicznych chemicznie związanych z powierzchnią krzemionki, takich jak grupy metoksyłowe oraz amino- lub tiopropylowe (dla nośników po modyfikacji *APTMS* lub *MPTMS*).



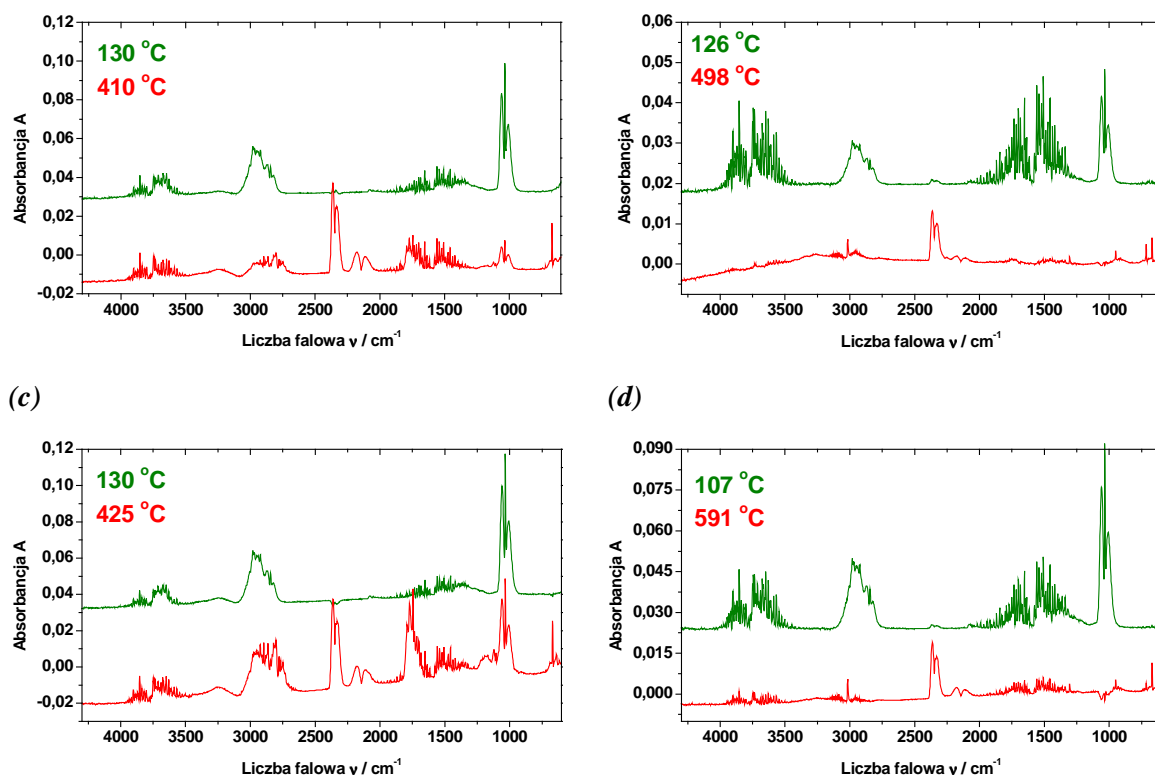
Rys. E.5. Krzywe TG i DTG dla nośników: (a) *SIL*, (b) *SIL-APTMS*, (c) *SIL-MPTMS*, (d) *SIL-(APTMS+MPTMS)*.

Na rys. E.6 przedstawiono widma FTIR gazowych produktów rozkładu termicznego krzemionki *SIL* przed i po modyfikacji, zarejestrowane w różnych temperaturach. Już dla niższych temperatur w widmach pojawiają się pasma w zakresie $4000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ (drgania rozciągające asymetryczne i symetryczne O-H) oraz przy ok. 1600 cm^{-1} (drgania nożycowe). Są to pasma charakterystyczne dla pary wodnej, ale mogą też pochodzić od alkoholu metylowego. Oba te związki są używane w procesie syntezy *SIL* i ich nieznaczne ilości mogą pozostawać uwięzione w porach krzemionki.

Już w niższych temperaturach z próbek wydziela się alkohol. Świadczy o tym obecność pasm przy ok. 1000 cm^{-1} [103]. Szczególnie istotne jest tu pasmo z maksimum przy 1033 cm^{-1} , które pochodzi od drgań rozciągających (C-O) dla alkoholi pierwszorzędowych (w tym przypadku metanolu).

(a)

(b)



Rys. E.6. Widma FTIR lotnych produktów rozkładu nośników krzemionkowych:

(a) SIL , (b) $SIL-APTMS$, (c) $SIL-MPTMS$, (d) $SIL-(APTMS+MPTMS)$

zarejestrowane w różnych temperaturach w atmosferze argonu.

W przypadku widm nośników $SIL-APTMS$ i $SIL-(APTMS+MPTMS)$, wykonanych w temperaturach, odpowiednio 498 i 591 °C [rys. E.6(b) i (d)], można dopatrzyć się pasm o bardzo małej intensywności (przy ok. 950 cm^{-1}), pochodzących od amoniaku uwalnianego się w trakcie rozkładu termicznego. Nie widać tutaj drugiego pasma charakterystycznego dla tego związku, które powinno znajdować się przy ok. 930 cm^{-1} . Wspomniane oba pasma obserwuje się w widmie IR amoniaku dzięki oscylacjom atomu azotu prostopadłym do płaszczyzny, jaką tworzą atomy wodoru. Źródłem amoniaku w nośnikach $SIL-APTMS$ i $SIL-(APTMS+MPTMS)$ mogą być jedynie grupy aminopropylowe modyfikujące krzemionkę.

Dla wszystkich nośników SIL w zakresie 3000-2840 cm^{-1} występują pasma dla drgań rozciągających (C-H) [w grupach $-CH_2-$ i $-CH_3$]. Pojawiają się one po przekroczeniu temperatury 100 °C, a zanikają w miarę jak temperatura zbliża się do 600 °C. Pasma te mogą świadczyć o obecności w badanych próbkach pozostałości rozpuszczalników

organicznych (metanol), nieprzereagowanych grup metoksylowych, a w przypadku nośników modyfikowanych dodatkowo o obecności grup amino- bądź tiopropylowych.

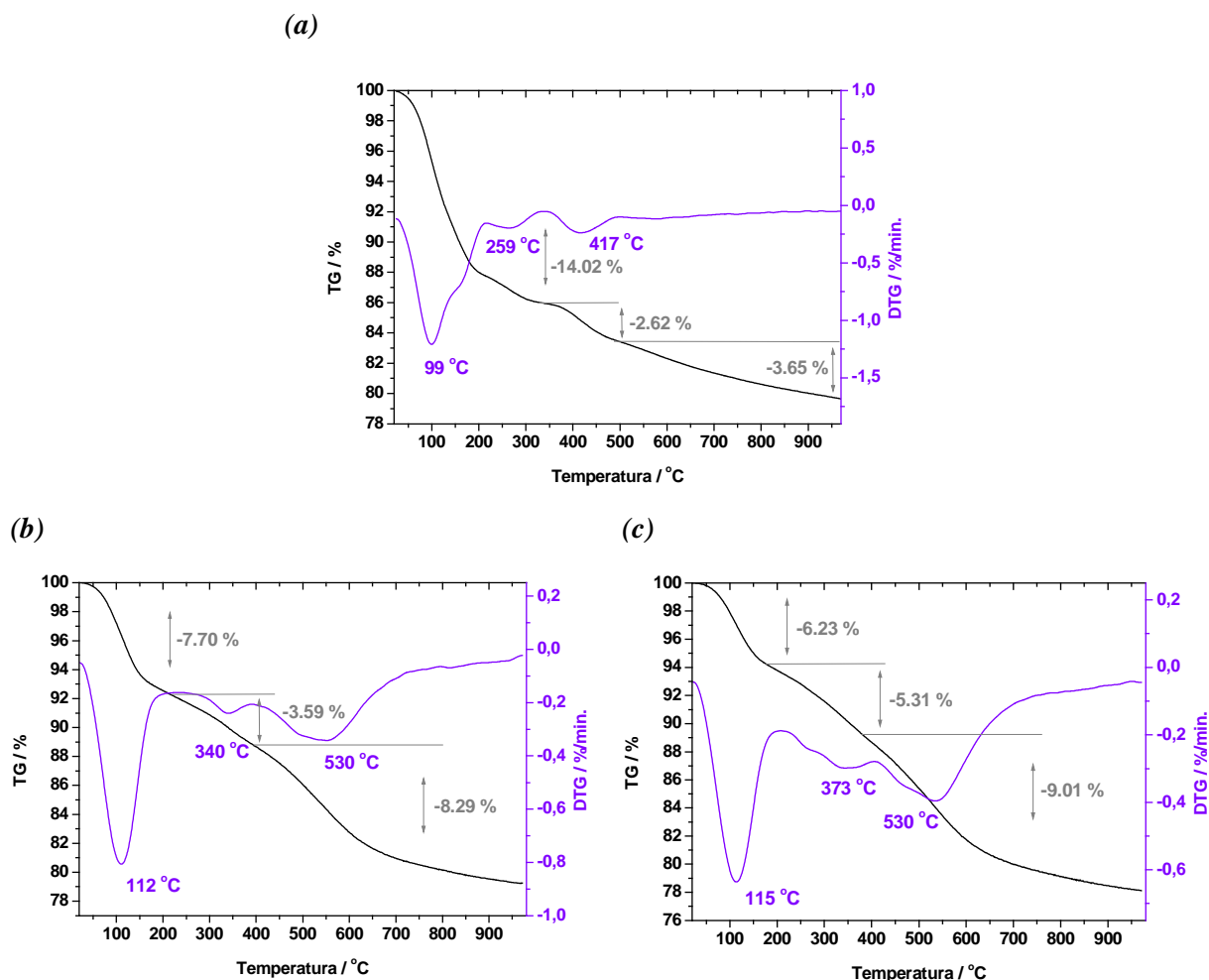
Pomimo, że rozkład termiczny próbek odbywa się w atmosferze argonu, w widmach produktów gazowych pojawiają się także pasma charakterystyczne dla CO (2177 i 2110 cm^{-1}) oraz CO₂ (2360 i 2338 cm^{-1}). Sugeruje to, że w porach krzemionki znajdują się pewne ilości uwięzionego tlenu, dzięki któremu spaleni ulegają niewielkie ilości składników organicznych.

Obecność grup tiopropylowych nie została potwierdzona tą metodą, gdyż koncentracja tych grup na powierzchni krzemionki jest prawdopodobnie zbyt niska, by zaobserwować z natury bardzo słabe pasmo dla drgań (S-H) [patrz rozdz. E.1.3.2].

Tak więc, w przypadku krzemionek *SIL* za pomocą TG-FTIR nie można jednoznacznie potwierdzić obecności grup modyfikujących, ponieważ dla wszystkich nośników, łącznie z czystym materiałem *SIL*, w widmach IR występują podobne pasma. Jedyny dowód istnienia w nośnikach grup aminopropylowych stanowią niewielkiej intensywności pasma dla amoniaku.

Modyfikowane nośniki *MCM-48_(e)*

Dla materiałów tego rodzaju występuje rozkład termiczny trój etapowy (*rys. E.7*). Jak zwykle w temperaturze ok. 100 °C przez odparowanie usuwane są: woda i alkohol, co powoduje ubytki masy w ilości kilku procent. W dwóch pozostałych wysokotemperaturowych etapach następuje usunięcie wyżej lotnych składników (pozostałości surfaktanta oraz nieprzereagowanych APTMS i MPTMS), a także kowalencyjnie związanych z krzemionką grup organicznych (grup etoksylowych i ewentualnie modyfikujących amino- bądź tiopropylowych). W nośnikach *MCM-48_(e)-APTMS* i *MCM-48_(e)-(APTMS+MPTMS)* trzeci etap rozkładu wiąże się ze znacznie większymi ubytkami masy, w porównaniu z *MCM-48_(e)*. Może to stanowić pośredni dowód obecności grup modyfikujących na powierzchni krzemionki.



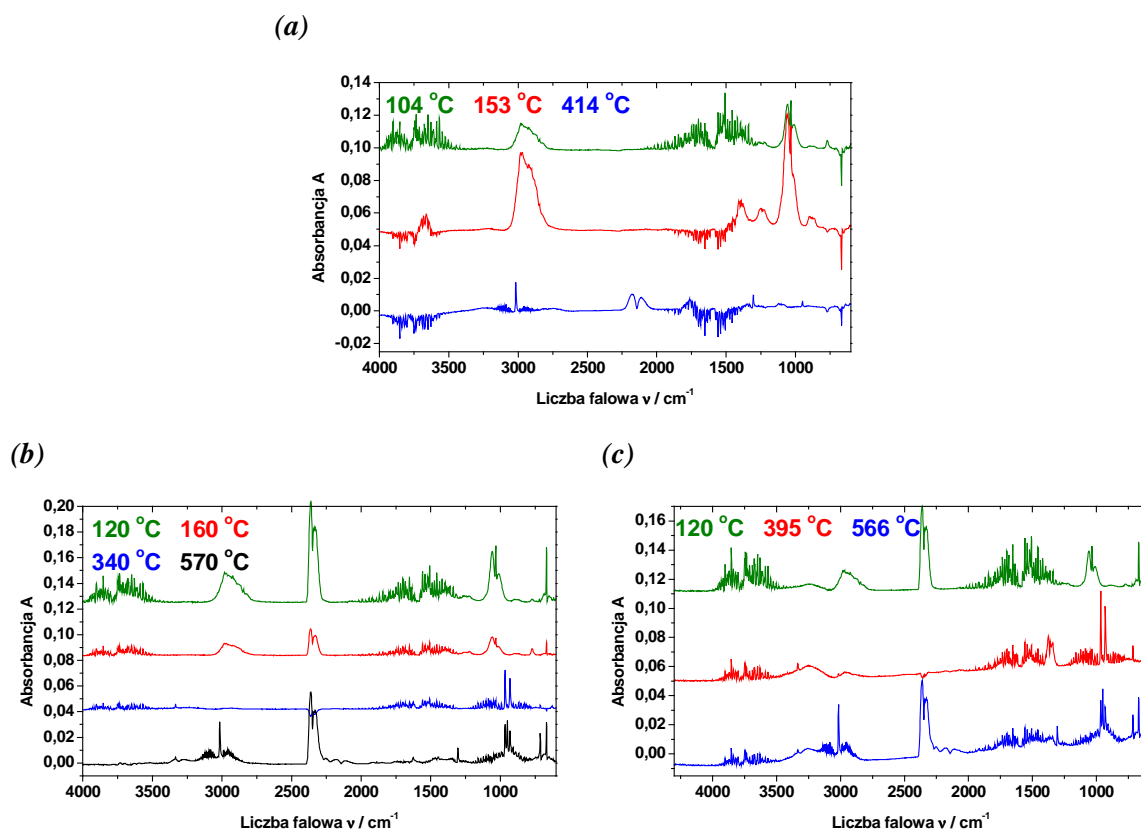
Rys. E.7. Krzywe TG i DTG dla nośników: (a) $MCM-48_{(e)}$, (b) $MCM-48_{(e)}-APTMS$, (c) $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$.

Widma FTIR lotnych produktów rozkładu nośników $MCM-48_{(e)}$ zostały zamieszczone na rys. E.8. Pasma charakterystyczne dla drgań (C-H) mogą tu pochodzić od etanolu (użytego w procesie syntezy i do ekstrakcji krzemionki), a także z rozkładu grup tio- lub aminopropyłowych oraz surfaktanta CTAC, który podczas ekstrakcji nie ulega całkowitemu wypłukaniu z kanałów krzemionki (patrz rozdz. E.1.3.1). Poza tym obecność etanolu w produktach rozkładu termicznego potwierdzają pasma dla drgań (C-O), które występują w widmach rejestrowanych w temperaturach nie przekraczających 200 °C. Tak jak w przypadku nośników *SIL*, dla wszystkich nośników $MCM-48_{(e)}$ w widmach IR wyraźnie widać pasma świadczące o obecności wody.

W widmach nośników $MCM-48_{(e)}-APTMS$ i $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$ [rys. E.8(b) i (c)], po przekroczeniu temperatury 300 °C widoczne są intensywne, opisywane

wcześniej pasma charakterystyczne dla amoniaku, położone przy 960 i 930 cm^{-1} . Wydzielanie się amoniaku w wyższych temperaturach świadczy o tym, że pochodzi on z rozkładu modyfikujących krzemionki grup aminopropylowych. Natomiast biorąc pod uwagę dużą intensywność tych pasm (w porównaniu z widmami nośników *SIL*), można wnioskować o stosunkowo wysokiej koncentracji grup aminopropylowych na powierzchni *MCM-48_(e)*.

Niestety, tak jak w poprzednich przypadkach, w widmach nośnika *MCM-48_(e)*–(*APTMS*+*MPTMS*) nie obserwuje się pasm dla drgań (S-H), które świadczyłyby o obecności grup tiopropylowych.



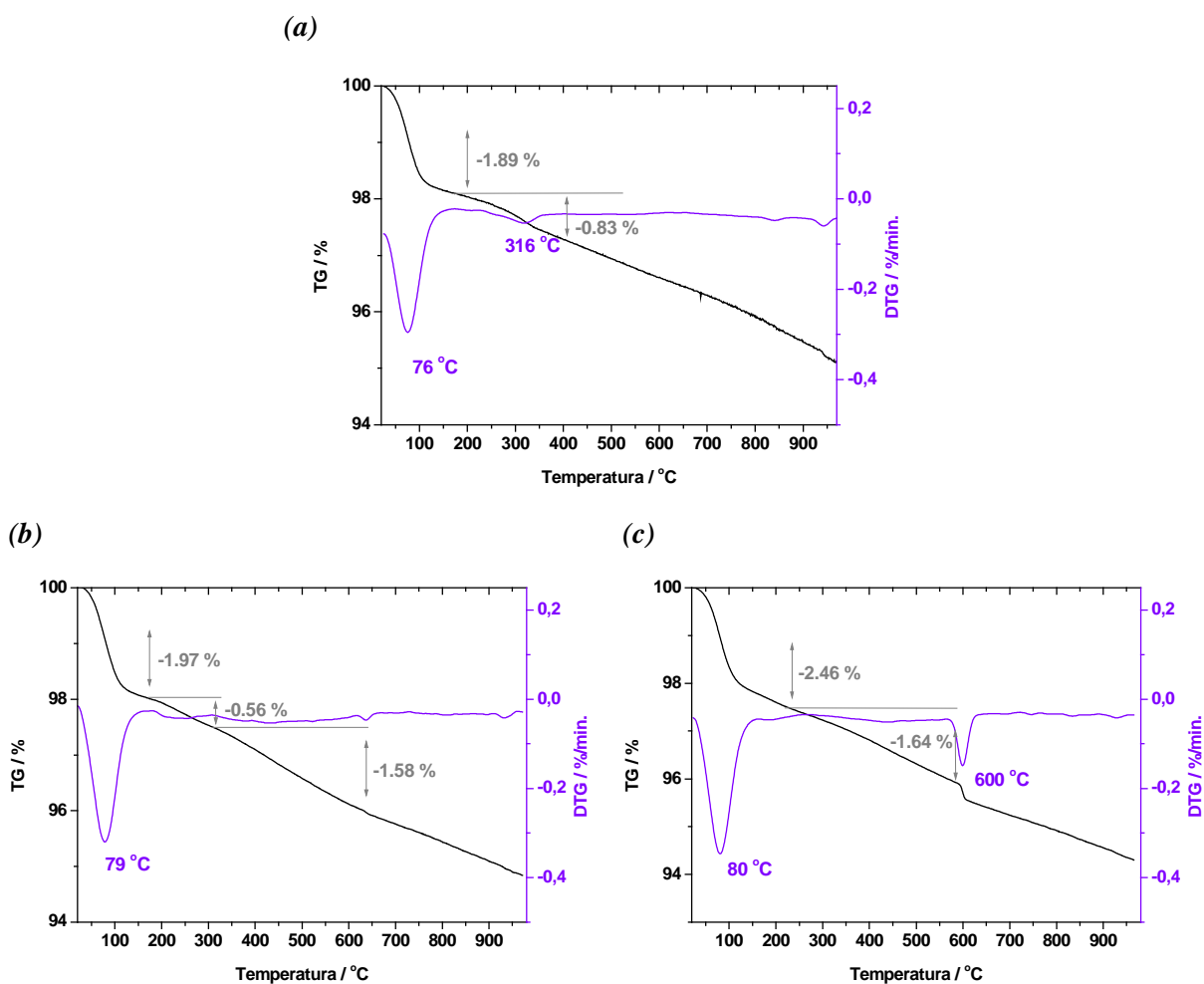
Rys. E.8. Widma FTIR lotnych produktów rozkładu nośników krzemionkowych:

(a) *MCM-48_(e)*, (b) *MCM-48_(e)*–*APTMS*, (c) *MCM-48_(e)*–(*APTMS*+*MPTMS*)

zarejestrowane w różnych temperaturach w atmosferze argonu.

Modyfikowane nośniki $MCM-48_{(k)}$

Nośniki te w trakcie rozkładu termicznego przechodzą tylko przez jeden niskotemperaturowy etap wyraźnych ubytków masy, co w przypadku nośnika $MCM-48_{(k)}$ wskazuje na jego czystość [rys. E.9(a)]. Brak wyraźnego załamania na krzywej TG w wyższej temperaturze może świadczyć o tym, że modyfikujące grupy organiczne są obecne w tak małych ilościach, że trudno je zarejestrować.

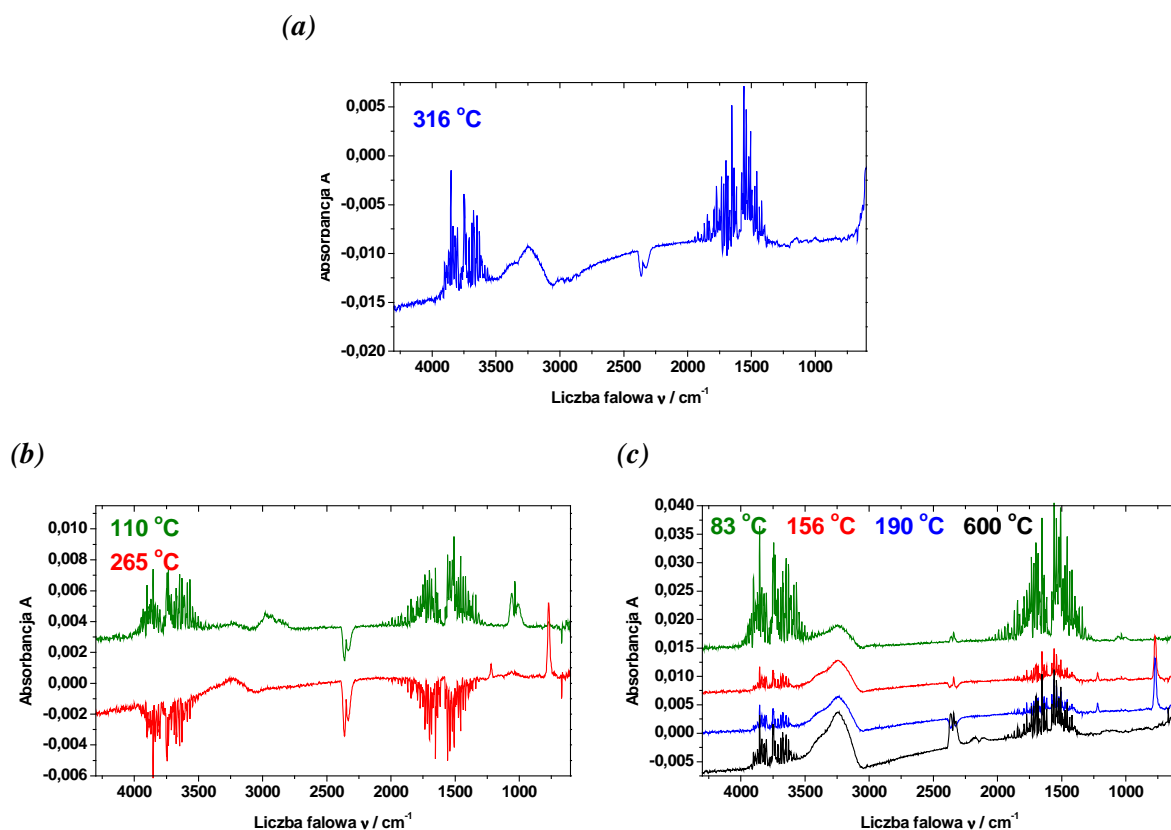


Rys. E.9. Krzywe TG i DTG dla nośników: (a) $MCM-48_{(k)}$, (b) $MCM-48_{(k)}-APTMS$,
(c) $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$.

Widma FTIR stanowią kolejne potwierdzenie dużej czystości krzemionki $MCM-48_{(k)}$ [rys. E.10(a)]. Produktem termicznego rozkładu jest tutaj jedynie para wodna, pochodząca najprawdopodobniej z wody zaadsorbowanej z powietrza do wnętrza porów krzemionki.

W widmach $MCM-48_{(k)}-APTMS$ i $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$ [rys. E.10(b) i (c)], oprócz pasm dla wody, pojawiają się też pasma o małej intensywności dla drgań (C-O) i (C-H). Pasma te mogą pochodzić: z produktów rozkładu grup aminopropyloowych lub tiopropyloowych, lub od alkoholu powstającego w wyniku dokończenia (pod wpływem podwyższonej temperatury) reakcji kondensacji między powierzchnią krzemionki a APTMS (MPTMS).

Niestety, nie widać tu pasm dla amoniaku oraz, jak w poprzednich nośnikach, dla drgań (S-H). Dla nośników $MCM-48_{(k)}$ za pomocą techniki TG-FTIR nie można więc jednoznacznie potwierdzić obecności grup modyfikujących na powierzchni.



Rys. E.10. Widma FTIR lotnych produktów rozkładu nośników krzemionkowych:

(a) $MCM-48_{(k)}$, (b) $MCM-48_{(k)}-APTMS$, (c) $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$

zarejestrowane w różnych temperaturach w atmosferze argonu.

E.1.5.2. Pomiary TG-MS

Ponieważ analiza widm IR gazowych produktów rozkładu termicznego nośników krzemionkowych nie we wszystkich przypadkach potwierdziła obecność grup modyfikujących, wobec tego zastosowano inną technikę, a mianowicie termogravimetrię sprzężoną ze spektrometrią mas (TG-MS).

Rys. E.11 – E.13 przedstawiają profile krzywych natężenia prądów jonowych w funkcji temperatury, zarejestrowane dla wybranych fragmentów, dla których wartości masy do ładunku m/z podano w **tab. E.2**.

Tab. E.2. Wartości m/z dla odpowiednich fragmentów pochodzących z produktów gazowych rozkładu termicznego nośników krzemionkowych

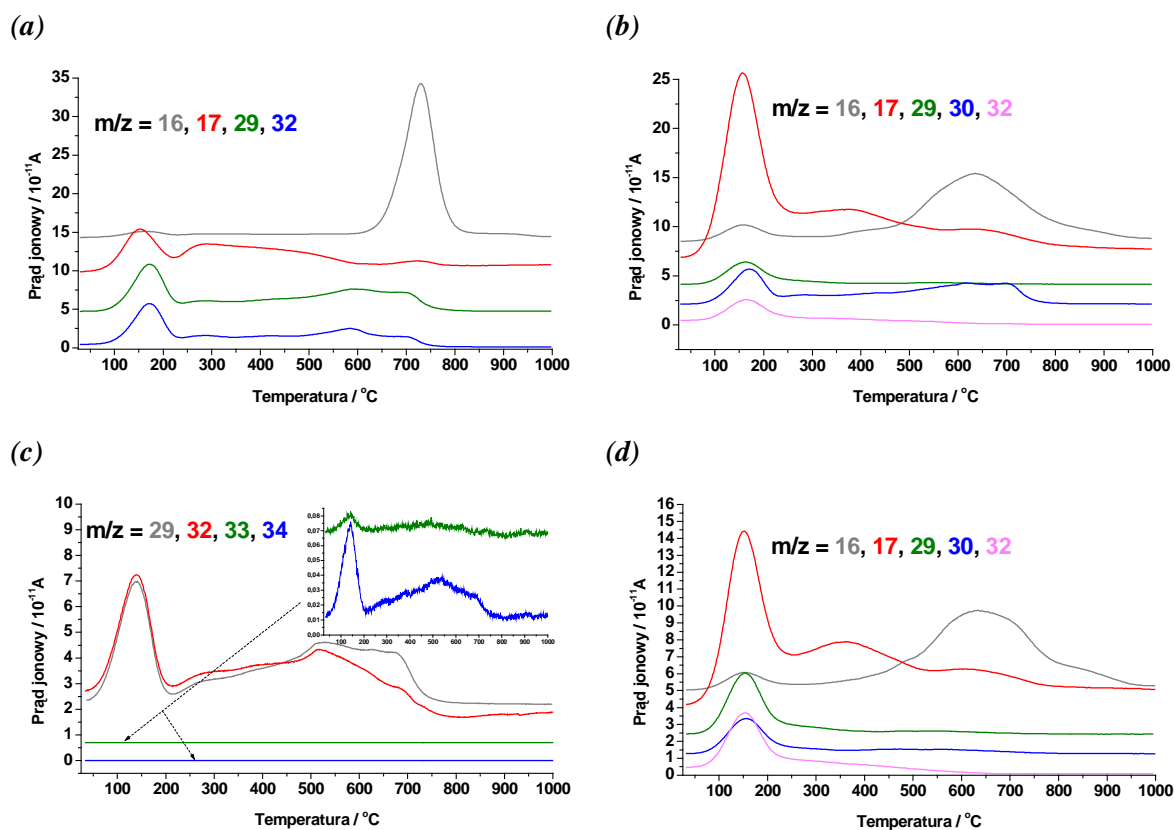
m/z	Odrywane fragmenty
16	O, NH ₂
17	OH, NH ₃
29	CHO, CH ₃ CH ₂
30	CH ₂ NH ₂
32	CH ₃ OH, O ₂ (powietrze), S
33	HS, (CH ₃ i H ₂ O)
34	H ₂ S
43	CH ₃ CH ₂ CH ₂
47	CH ₂ SH
59	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂

Jak wskazują krzywe prądów jonowych dla wybranych wartości m/z [**rys. E.11(a)**], w produktach gazowych niemodyfikowanego nośnika *SIL* potwierdza się obecność wody oraz metanolu (patrz **tab. E.2**). Wyraźne maksimum krzywej dla $m/z = 16$ w temperaturze 720 °C może świadczyć o wydzielaniu wody w wyniku zachodzącej polikondensacji grup silanolowych.

Dla nośników *SIL-APTMS* i *SIL-(APTMS+MPTMS)* [**rys. E.11(b)** i **(d)**] obserwuje się zmiany w kształtach krzywych prądów jonowych, w porównaniu z *SIL*. Maksimum dla wartości $m/z = 16$ ulega przesunięciu do temperatury 630 °C, a dla $m/z = 17$ obserwuje się trzy maksima, z których największe występuje dla 150 °C. Takie zmiany mogą

potwierdzać skuteczność modyfikacji krzemionki grupami aminopropylowymi, gdyż fragmenty jonowe o wartościach m/z równych 16 i 17 mogą pochodzić także od amoniaku, uwalnianego podczas rozkładu termicznego nośników. Kolejnym dowodem istnienia modyfikującej grupy aminopropylowej są prądy jonowe zarejestrowane dla $m/z = 30$ (CH_2NH_2^+).

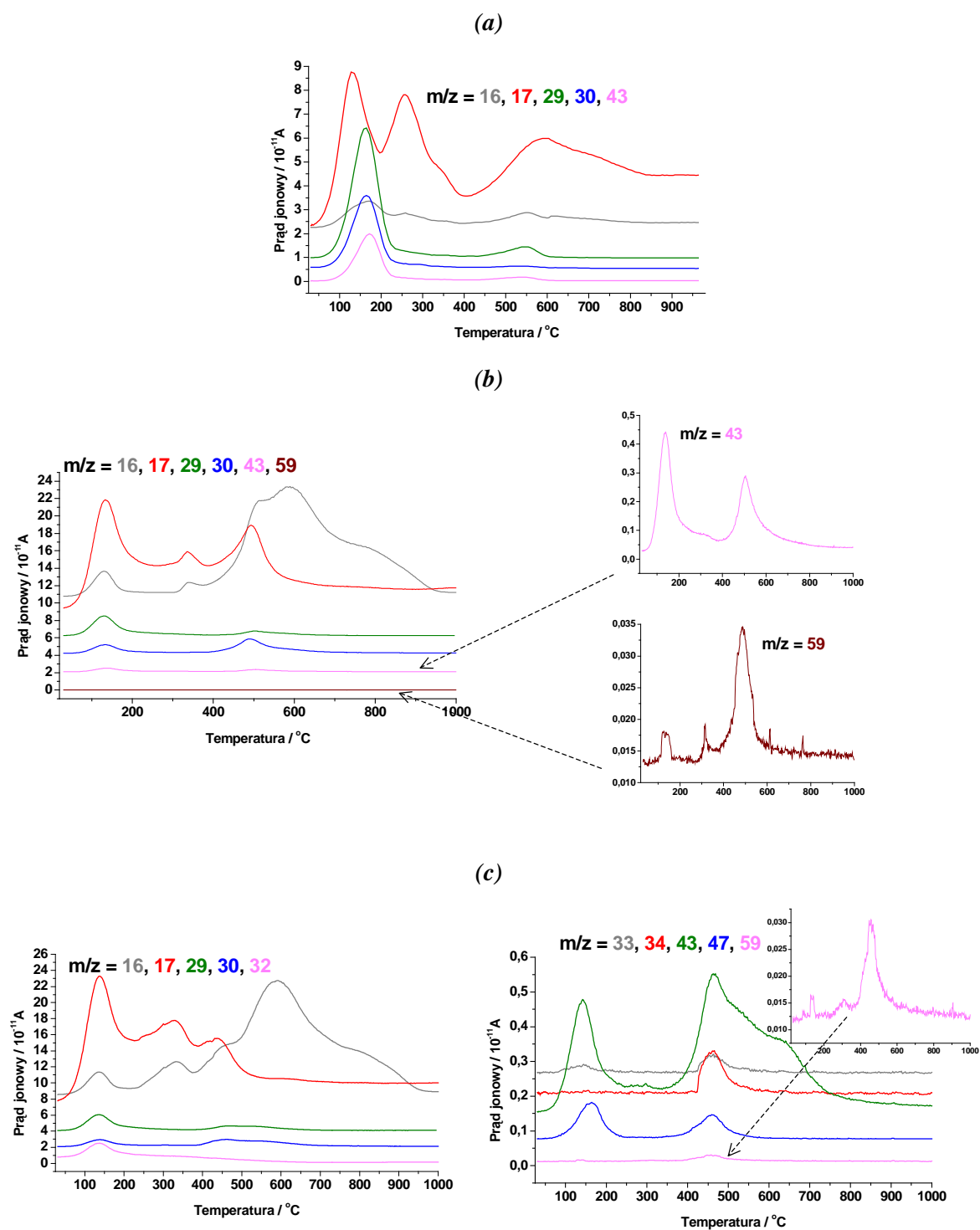
Można również stwierdzić istnienie grup tiopropylowych na powierzchni modyfikowanych krzemionek [rys. *E.11(c)* i *(d)*], ponieważ krzywe prądów jonowych dla m/z równych: 32, 33 i 34 wskazują na obecność w produktach gazowych fragmentów jonowych, zawierających siarkę (patrz *tab. E.2*).



Rys. E.11. Prądy jonowe w funkcji temperatury dla wybranych wartości m/z zarejestrowane podczas rozkładu termicznego nośników:
(a) *SIL*, (b) *SIL-APTMS*, (c) *SIL-MPTMS*, (d) *SIL-(APTMS+MPTMS)*.

Dla krzemionki *MCM-48_(e)* maksima występujące w szerokim zakresie temperatur na wykresach prądów jonowych dla zadanych wartości m/z [rys. *E.12(a)*] mogą świadczyć

o obecności pozostałych w porach nośnika: wody, alkoholu, ale przede wszystkim molekuł CTAC.

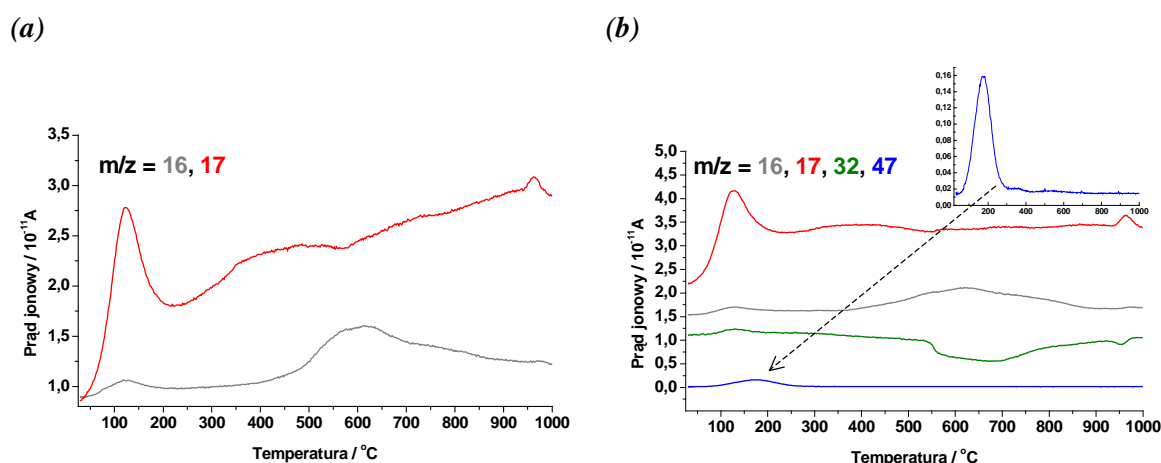


Rys. E.12. Prądy jonowe w funkcji temperatury dla wybranych wartości m/z zarejestrowane podczas rozkładu termicznego nośników: (a) $MCM-48_{(e)}$, (b) $MCM-48_{(e)}-APTMS$, (c) $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$.

Dla nośników $MCM-48_{(e)}-APTMS$ i $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$ zarejestrowano prądy jonowe m.in. dla tych samych wartości m/z [rys. E.12(b) i (c)] jak dla $MCM-48_{(e)}$. Wyraźnie widać tutaj zmianę kształtu, intensywności i położenia maksimów w stosunku do niemodyfikowanej krzemionki (np. porównaj krzywe dla $m/z = 16$). Ten fakt, jak również obecność krzywych prądów jonowych dla $m/z = 59$ (odpowiadających fragmentowi $C_3H_7NH_2^+$) stanowią dowody skuteczności modyfikacji powierzchni $MCM-48_{(e)}$ za pomocą grup aminopropylowych.

Za pomocą techniki TG-MS potwierdzić można także obecność grup tiopropylowych na powierzchni $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$ [rys. E.12(c)], a to dzięki zarejestrowanym prądom jonowym dla wartości $m/z = 32, 33, 34$ i 47 (patrz tab. E.2).

Szczególnie ubogie w maksima są wykresy prądów jonowych dla mezoporowatej krzemionki $MCM-48_{(k)}$, w której usunięto surfaktant przez kalcynację. To spowodowało radykalne obniżenie koncentracji grup $-OH$ na powierzchni, dzięki którym można kotwiczyć grupy amino- i tiopropylowe. Dla krzemionki $MCM-48_{(k)}-APTMS$ na wykresach pojawiają się słabe maksima, wskazujące na obecność w produktach gazowych fragmentów pochodzących od grupy aminowej [rys. E.13(a)]. Dla nośnika $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$ widać jedynie mało intensywne maksima, przypisane fragmentom pochodzącym z rozkładu termicznego grup aminopropylowych i jeszcze słabsze dla tiopropylowych [rys. E.13(b)].



Rys. E.13. Prądy jonowe w funkcji temperatury dla wybranych wartości m/z zarejestrowane podczas rozkładu termicznego nośników:
(a) $MCM-48_{(k)}-APTMS$, (b) $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$.

Okazuje się więc, że techniką TG-MS można potwierdzić istnienie zarówno grup amino- jak i tiopropylowych, modyfikujących krzemionki przeznaczone do roli nośników w preparatyce materiałów rozpoznawczych.

E.1.6. Analiza elementarna

W celu ilościowego oznaczenia zawartości grup modyfikujących w krzemionkach przeprowadzono analizę elementarną próbek. Zawartość procentową azotu i siarki przeliczono na liczbę moli grup amino- i tiopropylowych, przypadającą na 1 g nośnika krzemionkowego. Obliczono także całkowitą koncentrację węgla w próbkach w 1 g nośnika. Uzyskane koncentracje molowe zestawiono w **tab. E.3**. Za śladowe koncentracje grup uznaliśmy takie, dla których uzyskany wynik był mniejszy niż błąd pomiaru. Dla porównania obliczono koncentracje węgla, które odpowiadają związanym z powierzchnią krzemionki grupom modyfikującym. Wobec tego różnica pomiędzy odpowiednimi wartościami przedostatniej i ostatniej kolumny w **tab. E.3** stanowi koncentrację molową węgla pochodzącego z pozostałości rozpuszczalnika, nieprzereagowanego alkoksydu (jak dla *SIL*) lub jeszcze surfaktanta CTAC, jak w przypadku *MCM-48_(e)*.

Tab. E.3. Koncentracje grup modyfikujących i węgla obliczone na podstawie wyników analizy elementarnej.

Nośnik krzemionkowy	Koncentracja grup modyfikujących [10^{-3} mol/g]		Koncentracja całkowita węgla [10^{-3} mol/g] $\pm 0,13$	Koncentracja węgla odpowiadająca związanym grupom modyfikującym [10^{-3} mol/g]
	$-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ $\pm 0,11$	$-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ $\pm 0,05$		
<i>SIL</i>	-	-	5,24	-
<i>SIL-APTMS</i>	0,62	-	2,79	1,85
<i>SIL-(APTMS+MPTMS)</i>	0,66	0,07	4,44	2,19
<i>MCM-48_(e)</i>	-	-	3,60	-
<i>MCM-48_(e)-APTMS</i>	1,77	-	6,38	5,30
<i>MCM-48_(e)- (APTMS+MPTMS)</i>	1,68	0,45	6,27	6,39
<i>MCM-48_(k)</i>	-	-	śladowa	-
<i>MCM-48_(k)-APTMS</i>	śladowa	-	0,37	0,32
<i>MCM-48_(k)- (APTMS+MPTMS)</i>	śladowa	nie wykryto	0,35	0,27

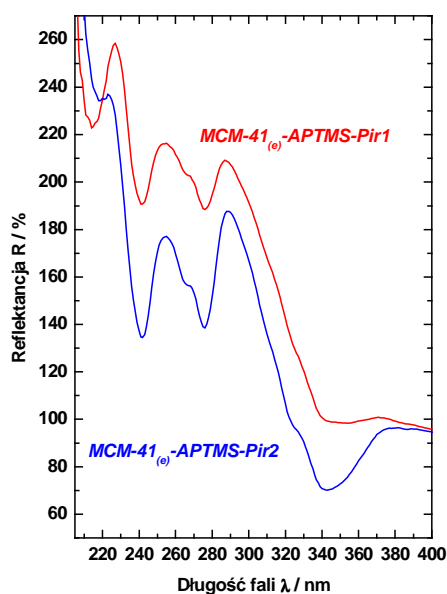
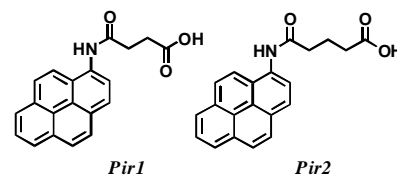
Modyfikowane nośniki $MCM-48_{(e)}$ posiadają największe stężenie grup aminopropyloowych i tiopropyloowych na powierzchni, a to dzięki swojej znacznej hydrofilowości, a więc dużej koncentracji grup silanolowych biorących udział w reakcji szczywienia. Dla nośnika $MCM-48_{(e)}-(APTMS+MPTMS)$ koncentracja węgla przypadająca na grupy modyfikujące i koncentracja całkowita węgla są porównywalne w granicach błędu eksperymentalnego.

Analiza elementarna, podobnie jak wcześniej opisane metody (spektroskopia IR, analiza termogravimetryczna), również wykazała, że nośnik $MCM-48_{(k)}$ charakteryzuje się bardzo dużą czystością; wykryto w nim jedynie ślady węgla. Powierzchnia krzemionki kalcynowanej jest zdecydowanie bardziej hydrofobowa, w porównaniu z krzemionką po ekstrakcji. Przez to staje się mało podatna na modyfikacje. Dlatego w próbkach modyfikowanych $MCM-48_{(k)}-APTMS$ i $MCM-48_{(k)}-(APTMS+MPTMS)$ wykryto jedynie ślady grup aminopropyloowych, a grupy tiopropyloowe występują na tych krzemionkach w tak małym stężeniu, że nie przekracza ono granicy oznaczalności tej metody. Mimo, iż dla $MCM-48_{(k)}-APTMS$ wartości koncentracji grup aminopropyloowych były mniejsze niż błąd pomiaru, to jednak obliczone na ich podstawie wartości koncentracji węgla, odpowiadającej tym grupom są, w granicach błędu eksperymentalnego, równe całkowitej koncentracji oznaczonego węgla. Świadczy to jeszcze raz o tym, że kalcynacja tej krzemionki oczyściła ją z pozostałości związków organicznych.

E.2. Selektywne rozpoznanie jonów miedzi(II) w roztworach wodnych

E.2.1. $MCM-41_{(e)}$ -APTMS-Pir1 (albo Pir2)

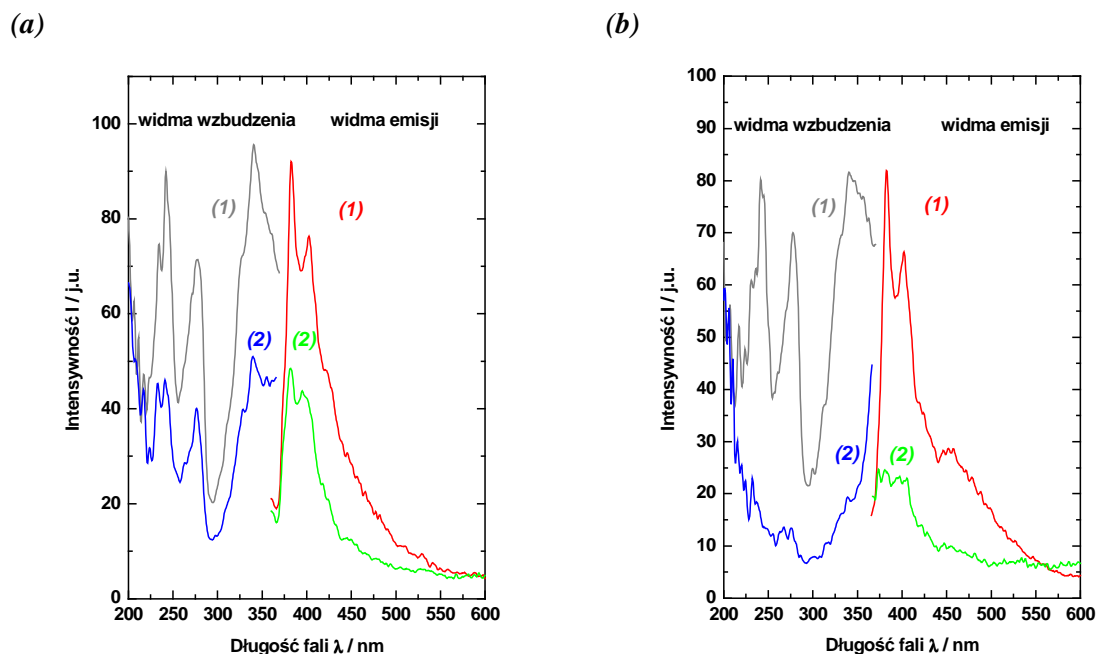
Widma refleksyjne fluorojonoforów *Pir1* i *Pir2* zakotwiczone na krzemionce $MCM-41$ modyfikowanej APTMS posiadają w obszarze nadfioletu pasma przy 215, 240 i 280 nm oraz pasmo dominujące przy ok. 345 nm (rys. E.14).



Rys. E.14. Refleksyjne widma materiałów $MCM-41_{(e)}$ -APTMS-Pir1 i $MCM-41_{(e)}$ -APTMS-Pir2.

Zarejestrowałam widma emisji i wzbudzenia materiałów $MCM-41_{(e)}$ -APTMS-Pir1 i $MCM-41_{(e)}$ -APTMS-Pir2 bezpośrednio po przeprowadzeniu reakcji kotwiczenia fluorojonoforów oraz widma po ekstrakcji 1-molowym roztworem kwasu solnego w mieszaninie EtOH/*n*-heptan (1:1, v/v) [rys. E.15]. Widma wzbudzenia próbek przed ekstrakcją dla długości fali obserwacji 382 nm przedstawiają pasma charakterystyczne dla pochodnych pirenu, z maksimami pasm przy długościach fal 240, 280 i 340 nm. Maksimum pasma w widmach emisji występuje przy 382 nm (dla $\lambda_{wzb} = 340$ nm). Po

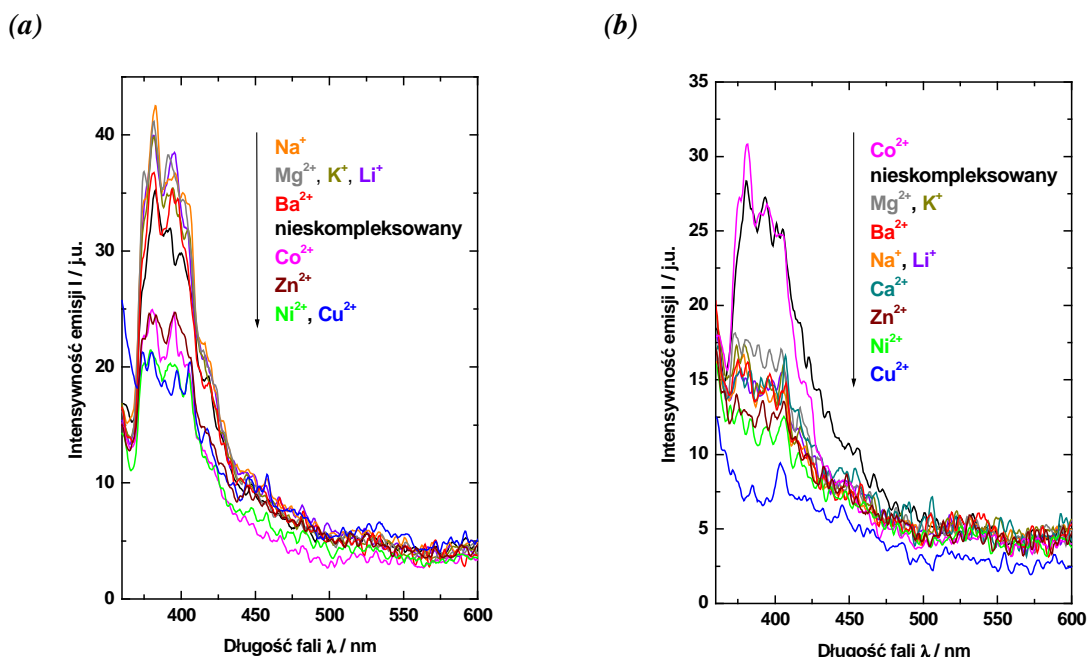
ekstrakcji pozycje pasm w widmach nie ulegają zmianie, natomiast znacznie zmniejsza się ich intensywność. Ten efekt spowodowany jest wymyciem z próbek podczas ekstrakcji niezakotwiczonych molekuł fluorojonoforów.



Rys. E.15. Widma wzbudzenia i emisji materiałów: (a) *MCM-41_(e)-APTMS-Pir1* oraz (b) *MCM-41_(e)-APTMS-Pir2* przed (1) i po (2) ekstrakcji 1-molowym roztworem kwasu solnego w mieszaninie EtOH/*n*-heptan (1:1, v/v). $\lambda_{\text{wzb}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 382 \text{ nm}$.

Selektywność materiału rozpoznawczego

Na *rys. E.16* przedstawiłam widma fluorescencji badanych materiałów po ich skompleksowaniu jonami metali. Dla porównania zamieściłam widma próbek przed chemisorpcją.



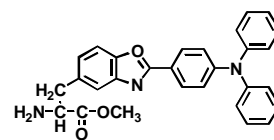
Rys. E.16. Widma fluorescencji materiałów (a) $MCM-41_{(e)}-APTMS-Pir1$ oraz (b) $MCM-41_{(e)}-APTMS-Pir2$ i ich kompleksów z jonami metali. $\lambda_{wzb} = 340$ nm.

Tak więc, bardzo niska intensywność emisji, a przede wszystkim brak w widmie wyraźnych, charakterystycznych zmian po skompleksowaniu któregoś z jonów metali sprawiają, że materiały z krzemionką MCM-41 jako nośnikiem nie mogą być brane pod uwagę jako selektywnie rozpoznające odpowiednie jony metali w roztworze wodnym.

E.2.2. Materiały z nośnikiem $MCM-48_{(e)}$

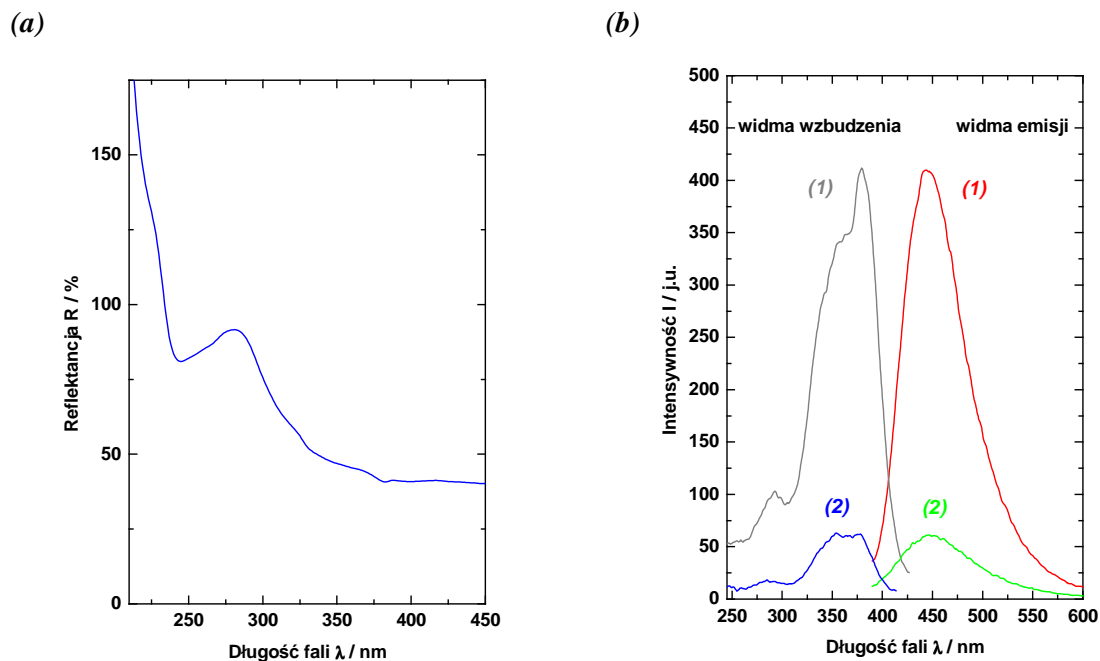
E.2.2.1. $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$

Widmo refleksyjne materiału [rys. E.17(a)] jest słabo wykształcone. Widać jedynie niezbyt intensywne pasmo przy ok. 250 nm.



Zarejestrowałam widma wzbudzenia i emisji materiału bezpośrednio po zakotwiczeniu fluorjonofora $PhNH_2$ oraz po przeprowadzeniu ekstrakcji etanolem [rys. E.17(b)]. Po ekstrakcji zmienia się położenie maksimum pasma w widmie wzbudzenia (z 380 do 350 nm) i obserwuje się prawie dziesięciokrotny spadek intensywności emisji materiału. Wniosek z tego, że za fluorescencją materiału przed ekstrakcją odpowiedzialne były w przeważającym stopniu molekuly fluorjonofora jedynie

fizycznie związane z nośnikiem krzemionkowym. Okazało się więc, że koncentracja tych molekuł, które zostały kowalencyjnie związane z powierzchnią nośnika jest niewielka.



Rys. E.17. (a) Refleksyjne widmo materiału $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$.

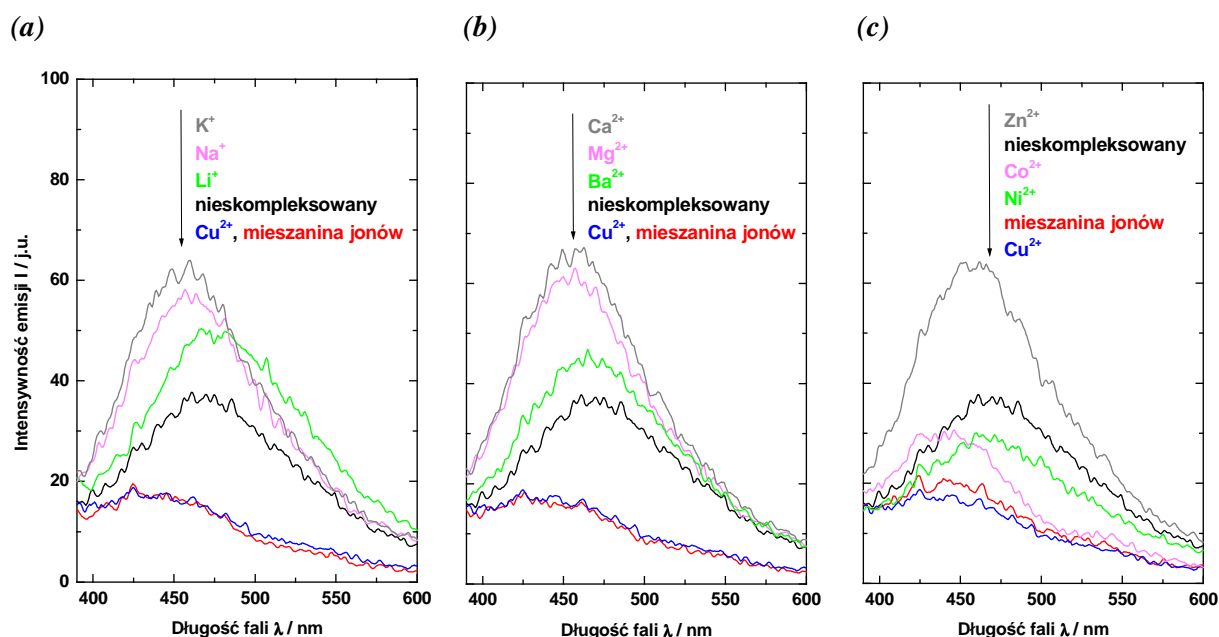
(b) Widma wzbudzenia i emisji materiału $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$:

(1) przed - $\lambda_{wzb} = 380$ nm, $\lambda_{obs} = 450$ nm oraz

(2) po ekstrakcji etanolem - $\lambda_{wzb} = 350$ nm, $\lambda_{obs} = 450$ nm.

Selektywność materiału rozpoznawczego

Po chemisorpcji jonów wybranych metali z roztworów wodnych (*rys. E.18*) zmienia się intensywność fluorescencji badanego materiału. Jednak najbardziej znaczące zmiany następują po chemisorpcji jonów miedzi(II). Skompleksowanie tych jonów prowadzi do gaszenia emisji fluorojonofora dzięki odwrotnemu zjawisku PET.

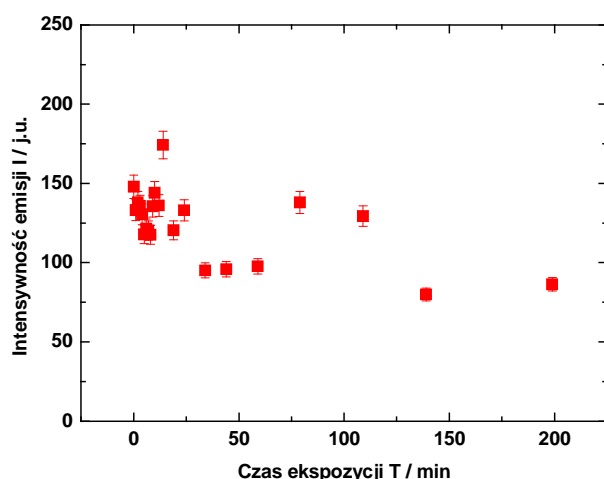


Rys. E.18. Widma fluorescencji materiału $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$ przed i po chemisorpcji z roztworów zawierających jony wybranych metali i jony Cu^{2+} oraz mieszaniny tych jonów z udziałem Cu^{2+} . $\lambda_{wzb} = 350$ nm.

Zbadałam selektywność rozpoznania jonów miedzi(II) przez materiał $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$ spośród mieszanin wybranych grup jonów obecnych także w roztworze wodnym. Widmo próbki po skompleksowaniu jonów miedzi(II) z roztworu, gdzie były tylko te jony, pokrywa się z widmem próbek poddanych działaniu roztworów, w których oprócz miedzi(II) obecne były także jony litowców, czy berylowców [rys. E.18(a) i (b)]. Widmo próbki po chemisorpcji z roztworu zawierającego jony Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} [rys. E.18(c)] wykazuje nieco większą intensywność emisji niż widmo materiału po chemisorpcji w roztworze jedynie Cu^{2+} . Powodem może być obecność w mieszaninie jonów cynku(II), które osobno znacznie zwiększają intensywność fluorescencji materiału, wpływ mogą mieć tu również jony kobaltu(II).

Degradacja fotochemiczna

Badany materiał poddałam długotrwałemu działaniu promieniowania UV. Na rys. E.19 przedstawiony został wykres zmian intensywności emisji od czasu ekspozycji na promienie UV. Zmiany na wykresie są chaotyczne, ale ogólnie można uznać, że materiał $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$ jest dość odporny na fotodegradację.



Rys. E.19. Wykres zależności intensywności pasma emisji przy $\lambda_{\max} = 450$ nm od czasu ekspozycji na promieniowanie UV dla materiału rozpoznawczego $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$.

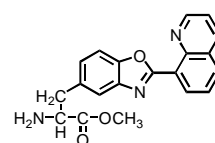
$$\lambda_{\text{wzb}} = 350 \text{ nm.}$$

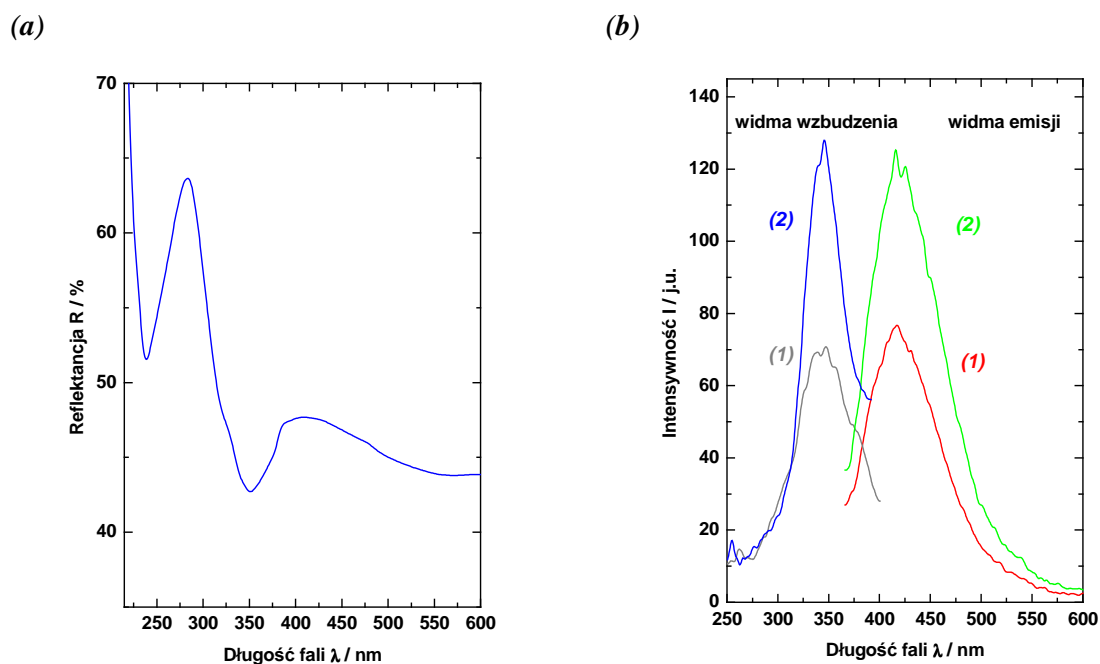
Tak więc, badany materiał rozpoznaje jony miedzi(II) w mieszaninach z jonami metali grupy 1 i 2. Niska intensywność emisji spowodowana słabą wydajnością reakcji kotwiczenia fluorojonofora $PhNH_2$ na krzemionce modyfikowanej GLYMO oraz brak selektywności dla Cu^{2+} wobec jonów innych metali przejściowych sprawia, że $MCM-48_{(e)}-GLYMO-PhNH_2$ nie stanowi dobrego materiału rozpoznawczego.

E.2.2.2. $MCM-48_{(e)}-GLYMO-ChinNH_2$

W widmie refleksyjnym materiału [rys. E.20(a)] widoczne są dwa pasma: przy 250 nm oraz bardziej intensywne przy ok. 350 nm.

Zarejestrowane widma emisji i wzbudzenia materiału $MCM-48_{(e)}-GLYMO-ChinNH_2$ bezpośrednio po przeprowadzeniu reakcji kotwiczenia fluorojonofora oraz widma po ekstrakcji etanolem zamieściłam na rys. E.20(b). W widmie wzbudzenia widoczne jest intensywne pasmo położone przy tej samej długości fali, co pasmo w widmie absorpcji (350 nm). Tę długość fali użyłam do wzbudzenia emisji. Obserwowany tym razem wzrost intensywności emisji materiału po ekstrakcji tłumaczy się wypłukaniem molekuł fluorojonofora zaadsorbowanych fizycznie, a tym samym usunięciem przyczyny gaszenia stężeniowego.





Rys. E.20. (a) Widmo refleksyjne oraz (b) widma wzbudzenia i emisji materiału $MCM-48_{(e)}-GLYMO-ChinNH_2$: (1) przed i (2) po ekstrakcji etanolem.

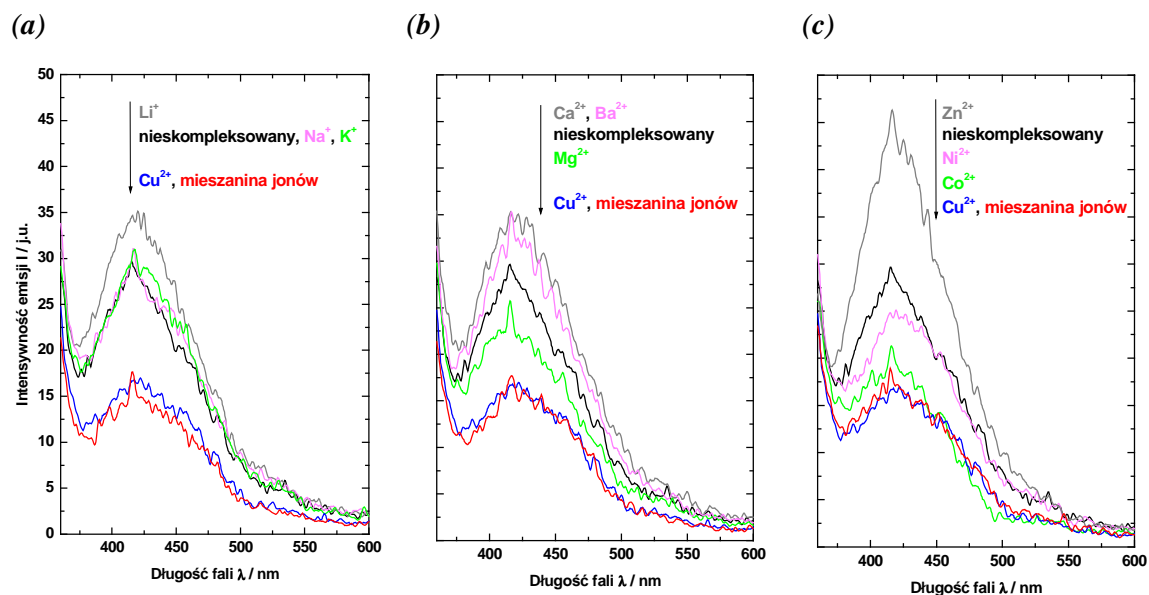
$$\lambda_{wzb} = 350 \text{ nm}, \lambda_{obs} = 416 \text{ nm}.$$

Selektywność materiału rozpoznawczego

Skompleksowanie materiału z jonami różnych metali wpływa na jego intensywność fluorescencji (**rys. E.21**). Jednak najbardziej charakterystyczna zmiana w widmie, a mianowicie gaszenie emisji spowodowane odwrotnym zjawiskiem PET, występuje dla kompleksu z jonami miedzi(II). Stopień gaszenia emisji jest tutaj nieco mniejszy, niż w przypadku poprzedniego materiału z fluorojonoforem $PhNH_2$.

Na **rys. E.21** przedstawiłam wyniki badań sprawdzających selektywność rozpoznania jonów miedzi(II) obecnych w roztworach wodnych wraz z innymi jonami metali. Widmo próbki wzorcowej, poddanej działaniu roztworu zawierającego tylko jony Cu^{2+} , pokrywa się z widmami dla próbek materiału po impregnacji w roztworach Cu^{2+} z mieszaniną jonów litowców oraz Cu^{2+} z mieszaniną jonów berylowców [**rys. E.21(a)** i **(b)**]. Widmo próbki po chemisorpcji w roztworze, w skład którego wchodziły jony Cu^{2+} wraz z jonami trzeciej grupy: Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} również ma taką samą intensywność emisji, jak widmo próbki wzorcowej [**rys. E.21(c)**]. Jednak selektywne rozpoznanie Cu^{2+} wśród

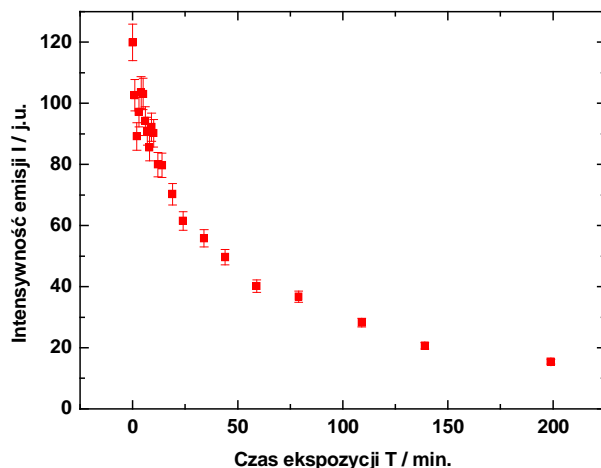
jonów tej grupy uniemożliwiają jony Co^{2+} , które gaszą emisję fluorojonofora w niemal tym samym stopniu co miedź(II).



Rys. E.21. Widma fluorescencji materiału $\text{MCM-48}_{(e)}\text{-GLYMO-ChinNH}_2$ przed i po chemisorpcji z roztworów zawierających jony wybranych metali i jony Cu^{2+} oraz mieszaniny tych jonów z udziałem Cu^{2+} . $\lambda_{\text{wzb}} = 350 \text{ nm}$.

Degradacja fotochemiczna

Analizowany materiał rozpoznawczy ulega stopniowej degradacji w trakcie naświetlania promieniowaniem UV (*rys. E.22*). Spadek intensywności emisji materiału pod wpływem promieniowania UV jest najszybszy do ok. pięćdziesiątej minuty naświetlania. W dalszych etapach przebieg zmian staje się łagodniejszy, ale na niskim poziomie intensywności.

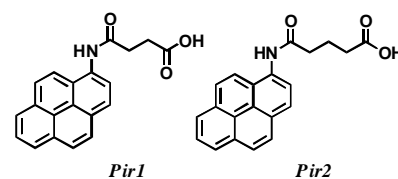


Rys. E.22. Krzywa zależności intensywności pasma emisji przy $\lambda_{\max} = 416$ nm od czasu ekspozycji na promieniowanie UV dla materiału rozpoznawczego $MCM-48_{(e)}-GLYMO-ChinNH_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm.

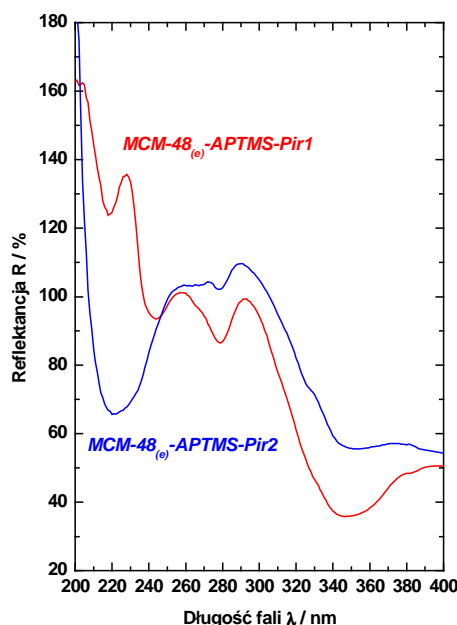
Podsumowując, materiał $MCM-48_{(e)}-GLYMO-ChinNH_2$ ulega szybkiej degradacji chemicznej (czterokrotny spadek intensywności emisji po upływie tygodnia od syntezy materiału). Pod wpływem promieniowania UV degradacja ulega znacznemu przyspieszeniu. Dodatkowo, selektywne rozpoznanie jonów miedzi(II) uniemożliwia obecność jonów Co^{2+} w analizowanych roztworach. Z tych powodów $MCM-48_{(e)}-GLYMO-ChinNH_2$ nie stanowi dobrego materiału rozpoznawczego.

E.2.2.3. $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir1(Pir2)$ [89]

Na *rys. E.23* przedstawiłam widma refleksyjne materiałów $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir1$ i $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir2$. W obszarze nadfioletu posiadają one pasma przy 220 i 280 nm oraz pasmo dominujące przy ok. 345



nm. Dla materiału zawierającego fluorojonofor *Pir1* widoczne jest także pasmo przy 240 nm, które w przypadku *Pir2* może być przesłonięte przez intensywne pasmo przy 220 nm.

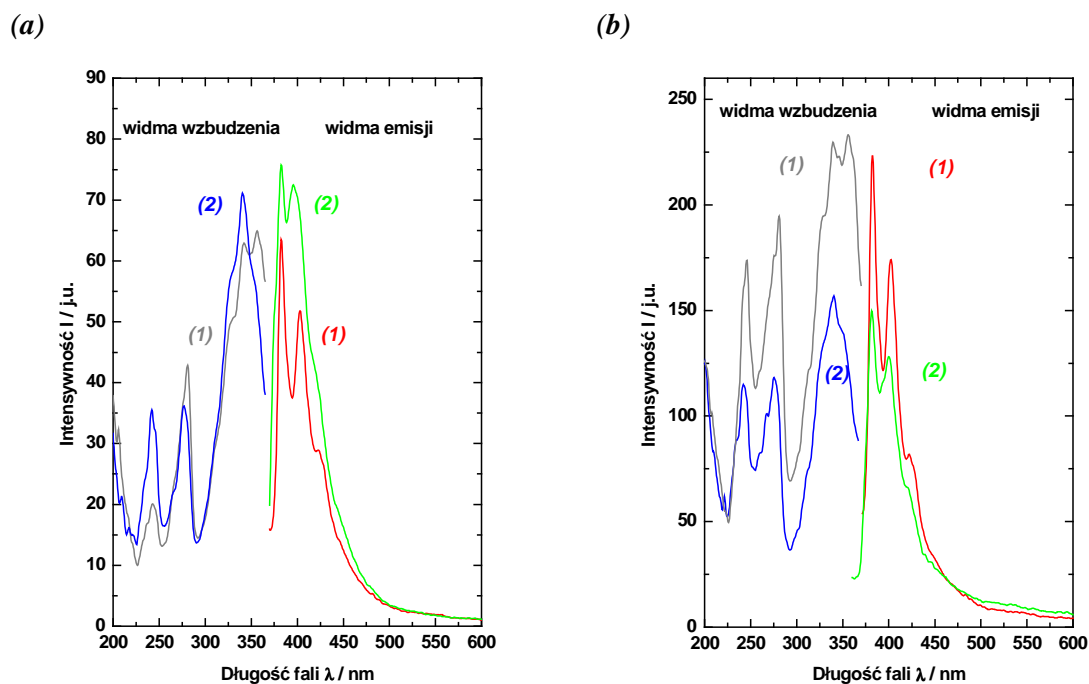


Rys. E.23. Refleksyjne widma materiałów $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir1$ i $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir2$.

Widma wzbudzenia analizowanych materiałów dla długości fali obserwacji równej 382 nm charakteryzują się takim samym położeniem pasm (maksima przy 240, 280 i 345 nm) jak w widmach absorpcji (rys. E.24). Wniosek z tego, że za zjawiska absorpcji i fluorescencji odpowiedzialne są te same indywidua, czyli prawdopodobnie każda z pochodnych pirenu.

Widma emisji materiałów $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir1$ i $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir2$ bezpośrednio po przeprowadzeniu reakcji kotwiczenia fluorojonoforów (rys. E.24) wykazują strukturę oscylacyjną charakterystyczną dla pirenu. Po przeprowadzeniu ekstrakcji etanolem kształt pasm i ich intensywność ulegają zmianie. W przypadku materiału zawierającego fluorojonofor *Pir2* po ekstrakcji intensywność emisji maleje, ponieważ fizycznie zaadsorbowane reagenty ulegają wypłukaniu z próbki. Wzrost intensywności emisji materiału z *Pir1* po ekstrakcji tłumaczy się obniżeniem stężenia fluorojonofora na tyle, że zanika gaszenie stężeniowe.

Stosunkowo mała zmiana intensywności emisji próbek po ekstrakcji dowodzi, że znaczna większość molekuł fluorojonoforów biorących udział w reakcji kotwiczenia została kowalencyjnie związana z powierzchnią krzemionki. Wobec tego materiały rozpoznawcze stają się odporne na wymywanie chemosensorów.

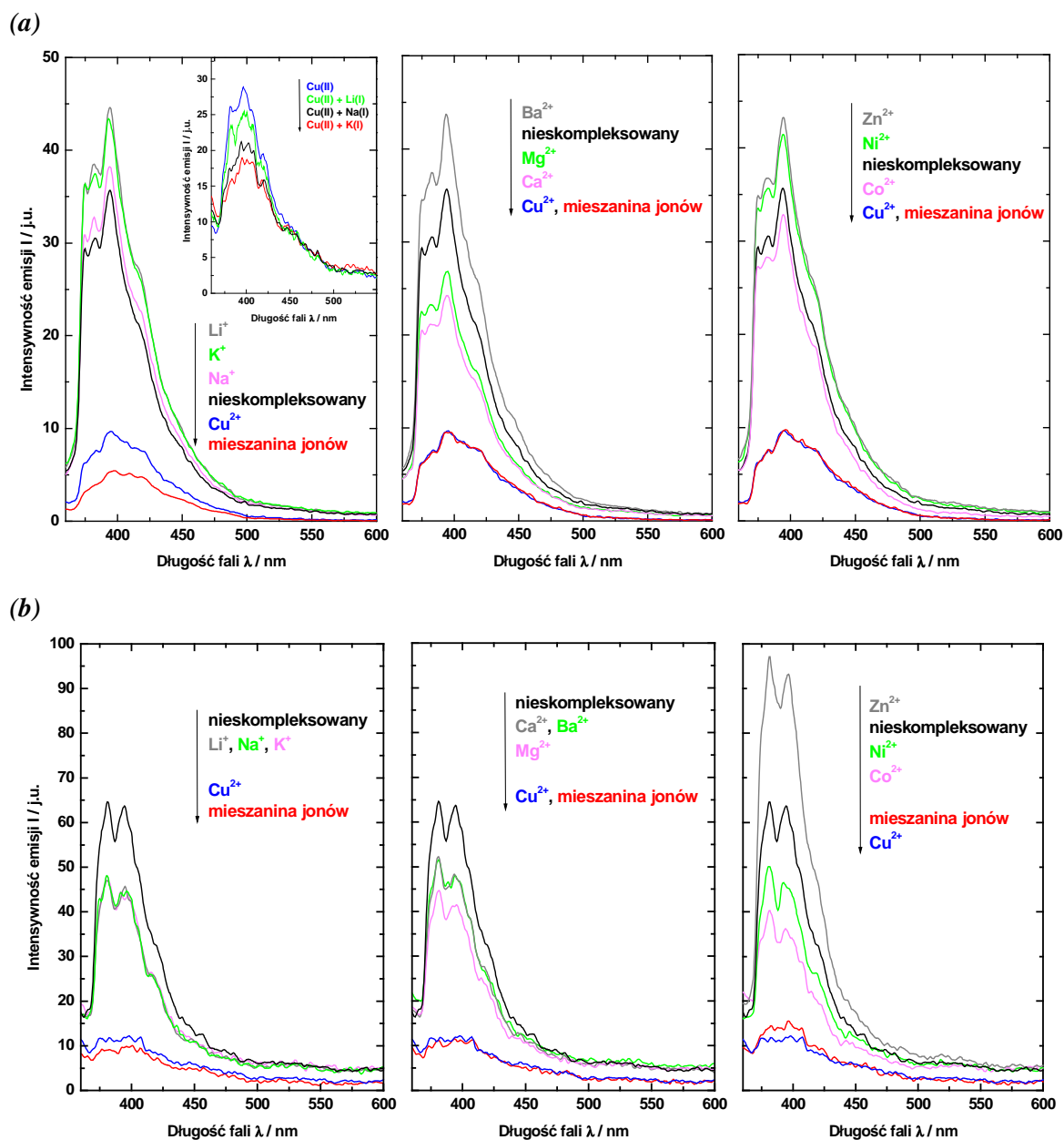


Rys. E.24. Widma wzbudzenia i emisji materiałów: (a) $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir1$ oraz (b) $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir2$: (1) przed i (2) po ekstrakcji etanolem.

$$\lambda_{wzb} = 340 \text{ nm}, \lambda_{obs} = 382 \text{ nm}.$$

Selektywność materiałów rozpoznawczych

Zarejestrowałam widma fluorescencji materiałów po chemisorpcji jonów wybranych metali z roztworów wodnych (rys. E.25). Najbardziej charakterystyczne zmiany nastąpiły po chemisorpcji jonów miedzi(II) i to bez względu na to, czy jedynie jony Cu^{2+} są obecne w roztworze, czy też są w mieszaninie z jonami innych metali. Skompleksowanie jonów miedzi(II) prowadzi za każdym razem do silnego gaszenia emisji fluorojonoforów pirenowych w wyniku odwrotnego zjawiska PET.



Rys. E.25. Widma fluorescencji materiałów (a) *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* oraz (b) *MCM-48_(e)-APTMS-Pir2* przed i po chemisorpcji z roztworów jonów wybranych metali i jonów Cu^{2+} oraz mieszaniny tych jonów z udziałem Cu^{2+} .

Wklejka przedstawia widma fluorescencji (a) *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* po chemisorpcji z roztworów jonów litowców i Cu^{2+} parami. $\lambda_{\text{wzb}} = 340 \text{ nm}$.

Na *rys. E.25* przedstawione zostały widma fluorescencji wykonane w celu sprawdzenia selektywności rozpoznania jonów Cu^{2+} przez badane materiały. Zarejestrowałam widma fluorescencji próbek materiałów rozpoznawczych przed i po skompleksowaniu jonów wybranych metali oraz próbek materiałów poddanych działaniu

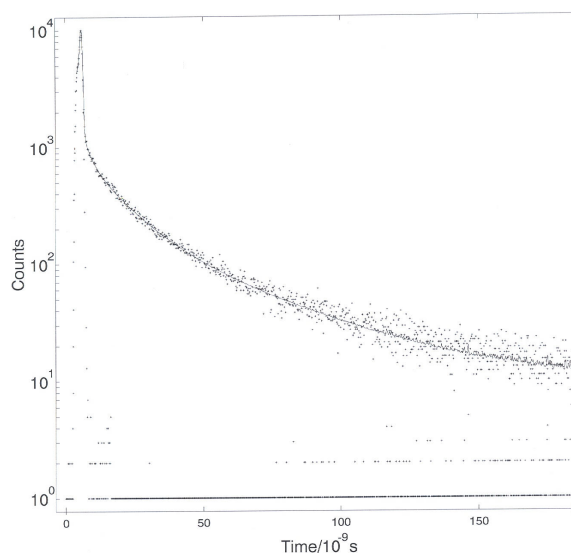
mieszanin równomolowych ilości jonów metali, zawierających także jony Cu^{2+} . Widma dla próbek po chemisorpcji mieszanin jonów pokrywają się z widmem dla próbki wzorcowej, poddanej działaniu tylko jonów Cu^{2+} . Jedynie w przypadku próbki *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1*, która zanurzona była w mieszaninie $\{\text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+\}$ obserwuje się wyraźnie niższą intensywność fluorescencji, w porównaniu z próbką po chemisorpcji w roztworze zawierającym jedynie Cu^{2+} [rys. E.25(a)]. Aby ten fakt wyjaśnić, na wklejce tego rysunku przedstawiłam widma, które ilustrują zjawisko systematycznego gaszenia fluorescencji, gdy rośnie masa atomowa jonów litowców chemisorbowanych razem z Cu^{2+} z roztworów, w porównaniu z chemisorpcją jedynie Cu^{2+} .

Dla materiału zawierającego fluorojonofor *Pir2* następuje silniejsze gaszenie fluorescencji pod wpływem miedzi(II), niż dla materiału z *Pir1*. Wspólne dla obu materiałów rozpoznawczych jest to, że po chemisorpcji położenie pasm fluorescencji nie ulega zmianie.

Tak więc, badane materiały zawierające fluorojonofory *Pir1* i *Pir2* selektywnie rozpoznają jony miedzi(II) spośród pozostałych jonów obecnych w roztworze wodnym.

Czasy zaniku fluorescencji

Wyznaczono czasy zaniku fluorescencji τ dla materiałów *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* oraz *MCM-48_(e)-APTMS-Pir2* przed i po chemisorpcji jonów miedzi(II) z roztworu. Na rys. E.26 przedstawiono przykładową krzywą zaniku fluorescencji. Nie ma ona przebiegu monoeksponencjalnego, co świadczy o tym, że dla tego materiału istnieje kilka zjawisk, które biorą udział w zaniku fluorescencji.



Rys. E.26. Krzywa zaniku fluorescencji dla materiału $MCM-48_{(e)}-APTMS-Pir1$.

Dla każdego materiału rozpoznawczego wyznaczono cztery wartości czasów zaniku fluorescencji τ (**tab. E.4**). Najkrótsze z nich, rzędu 10^{-2} ns (oznaczone w tabeli kolorem niebieskim), mają największy udział w ogólnym czasie zaniku fluorescencji i prawdopodobnie pochodzą z rozproszenia promieniowania na powierzchni próbek. Czasy zaniku wynoszące ok. 2 ns (kolor zielony w tabeli) przypisuje się fluorescencji nośnika krzemionkowego, natomiast pozostałe dwa (kolor czerwony) to czasy zaniku fluorescencji fluorojonoforów pirenowych. Jak widać, fluorojonofory *Pir1* i *Pir2* zakotwiczone na krzemionce charakteryzują się długożyciową fluorescencją. Uzyskano dla nich dwie wartości τ : jedną wynoszącą ok. 13 ns, a drugą z przedziału 42-53 ns. Ze względu na te dwie różne wartości czasu zaniku można wnioskować, iż w badanych materiałach rozpoznawczych molekuly fluorojonoforów występują w dwóch różnych otoczeniach chemicznych.

Odpowiednie wartości obu czasów zaniku dla emisji fluorojonofora dla wszystkich badanych materiałów rozpoznawczych nie różnią się od siebie w granicach błędów eksperymentalnych. To samo dotyczy czasów zaniku odpowiadających rozproszeniu promieniowania, które też są bardzo podobne dla poszczególnych próbek. Natomiast porównując wartości τ materiałów przed i po chemisorpcji jonów miedzi(II) widać tendencję do skracania czasu zaniku fluorescencji przypisanej pochodnym pirenu po skompleksowaniu tych jonów. Tymczasem τ dla nośników krzemionkowych nieznacznie się wydłuża.

Tab. E.4. Czasy zaniku fluorescencji badanych materiałów rozpoznawczych.

Materiał rozpoznawczy	Czasy zaniku fluorescencji [ns]	Odchylenie standardowe [ns]	Udział procentowy poszczególnych czasów zaniku
<i>MCM-48_(e)-APTMS-Pir1</i>	$\tau_1 = 0,09$ $\tau_2 = 2,50$ $\tau_3 = 13,27$ $\tau_4 = 49,46$	0,02 0,14 0,42 2,48	0,947 0,028 0,021 0,004
<i>MCM-48_(e)-APTMS-Pir1</i> po chemisorpcji Cu ²⁺	$\tau_1 = 0,08$ $\tau_2 = 12,96$ $\tau_3 = 46,64$ $\tau_4 = 2,55$	0,01 0,59 3,04 0,22	0,979 0,009 0,002 0,010
<i>MCM-48_(e)-APTMS-Pir2</i>	$\tau_1 = 13,02$ $\tau_2 = 0,08$ $\tau_3 = 2,32$ $\tau_4 = 53,01$	0,51 0,01 0,11 2,34	0,016 0,947 0,032 0,005
<i>MCM-48_(e)-APTMS-Pir2</i> po chemisorpcji Cu ²⁺	$\tau_1 = 42,09$ $\tau_2 = 0,09$ $\tau_3 = 2,52$ $\tau_4 = 12,41$	2,81 0,01 0,33 0,94	0,001 0,988 0,006 0,005

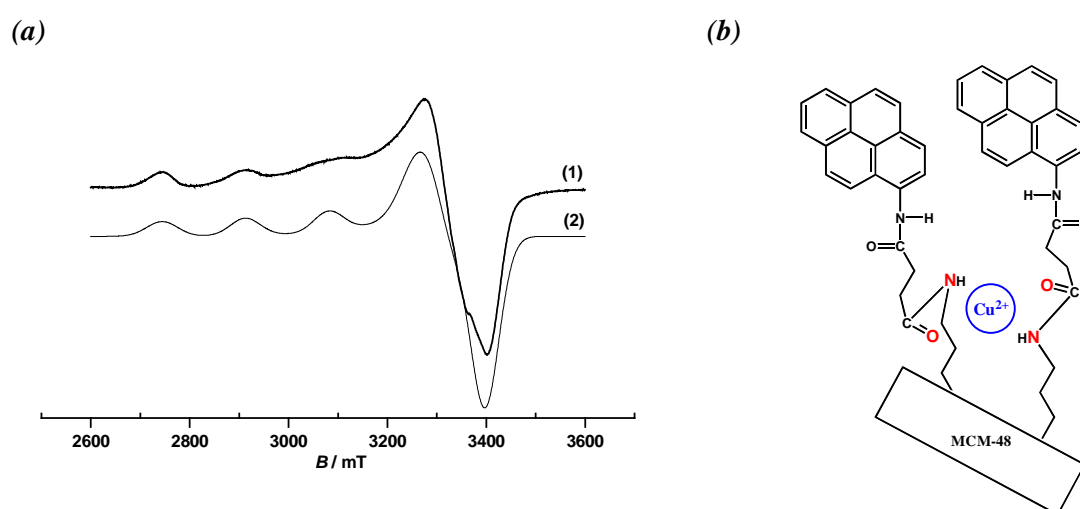
Widma EPR

Na rys. E.27(a) przedstawione zostały doświadczalne i symulowane widma EPR kompleksu utworzonego przez materiał *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* z jonami Cu²⁺. W obu przypadkach równoległa część widma z dobrze rozwiniętą strukturą nadsubtelną częściowo zachodzi na jego część prostopadłą. Ta forma kompleksu ma następujące parametry spektralne: $g_{\parallel} = 2,284$, $g_{\perp} = 2,052$, $A_{\parallel} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Wartości parametrów EPR dla kompleksu utworzonego przez materiał *MCM-48_(e)-APTMS-Pir2* z jonami Cu²⁺ są analogiczne, w granicach błędu eksperymentalnego.

Składowe parametru g rzeczywistego widma EPR, których wartości układają się jak następuje: $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0$, są bardzo podobne do wartości g widma symulowanego. Pozwala to na określenie otoczenia koordynacyjnego jonów Cu²⁺. W badanym materiale kompleks jonów Cu²⁺ z grupą receptorową fluorojonofora jest kompleksem o symetrii osiowej, który posiada kształt oktaedru z odkształceniem tetragonalnym, polegającym na wydłużeniu wiązań osiowych (wzdłuż osi z). Struktura tego kompleksu reprezentuje więc symetrię D_{4h} [104,105].

Na podstawie wartości wyprowadzonych dzięki symulacji widma eksperymentalnego dla materiałów z fluorojonoforami *Pir1* i *Pir2* po chemisorpcji, określono skład sfery koordynacyjnej jonów Cu²⁺. Składa się ona z położonych w

płaszczyźnie równikowej kompleksu Cu^{2+} dwóch atomów azotu, pochodzących od grup $>\text{NH}$ oraz dwóch atomów tlenu z grup $>\text{CO}$. Oznacza to, że w koordynowaniu jednego jonu miedzi(II) biorą udział dwie molekuly fluorojonofora. Najdogodniejsze otoczenie koordynacyjne jonów Cu^{2+} w płaszczyźnie równikowej kompleksu stanowią donorowe atomy N i O znajdujące się bliżej powierzchni krzemionki [rys. E.27(b)]. Koordynacja w drugim możliwym położeniu, to znaczy przez donorowe atomy N i O położone w pobliżu grup pirenowych jest mniej prawdopodobna ze względów sterycznych. Koordynacja w tym miejscu wymusiłaby zbliżenie się do siebie sąsiadujących grup pirenowych i powstanie dimerów. W widmie emisji materiału po skompleksowaniu jonów miedzi(II) nie obserwuje się jednak pasma ekscimerowego. Sferę koordynacyjną jonów Cu^{2+} o symetrii D_{4h} dopełniają atomy tlenu molekuł wody lub grup silanolowych.



Rys. E.27. (a) Widma EPR materiału rozpoznawczego doświadczalne (1) i symulowane (2) zarejestrowane w temperaturze pokojowej.

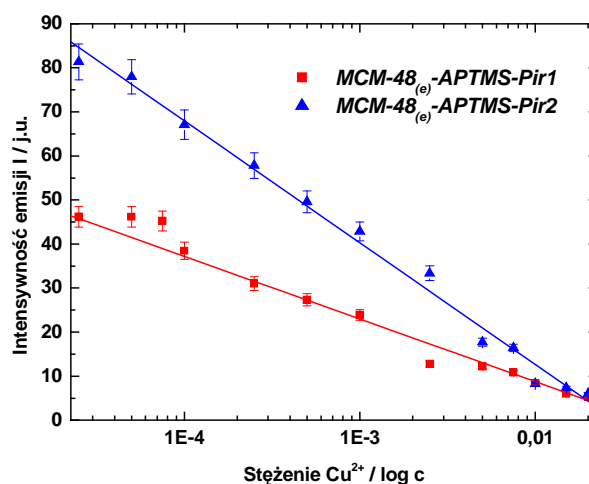
(b) Otoczenie koordynacyjne jonów Cu^{2+} skompleksowanych z grupą receptorową fluorojonofora *Pir1* zakotwiczonego na powierzchni krzemionki mezoporowatej.

Krzywe kalibracyjne Cu^{2+}

Sprawdziłam, jak uzyskane materiały rozpoznawcze działają w roztworach o zmieniających się stężeniach jonów Cu^{2+} (rys. E.28). W miarę wzrostu stężenia Cu^{2+} w

roztworze, coraz więcej jonów metalu obsadza centra koordynacyjne, zwiększa się więc stopień gaszenia fluorescencji z powodu PET.

Wyniki wskazują, że badane materiały charakteryzują się dużą czułością na jony miedzi(II), wykrywają już bardzo niskie stężenia tych jonów w roztworach, rzędu 10^{-5} M. Zakres stężeń jonów Cu^{2+} , właściwych dla ilościowych oznaczeń za pomocą tych materiałów rozpoznawczych, zawiera się w przybliżeniu w przedziale między 10^{-5} a 10^{-1} M. Materiał z zakotwiczonym fluorojonoforem *Pir2* osiąga wyższe wartości intensywności emisji, dlatego też jest bardziej czuły na obecność jonów Cu^{2+} w roztworach wodnych niż materiał z *Pir1*.



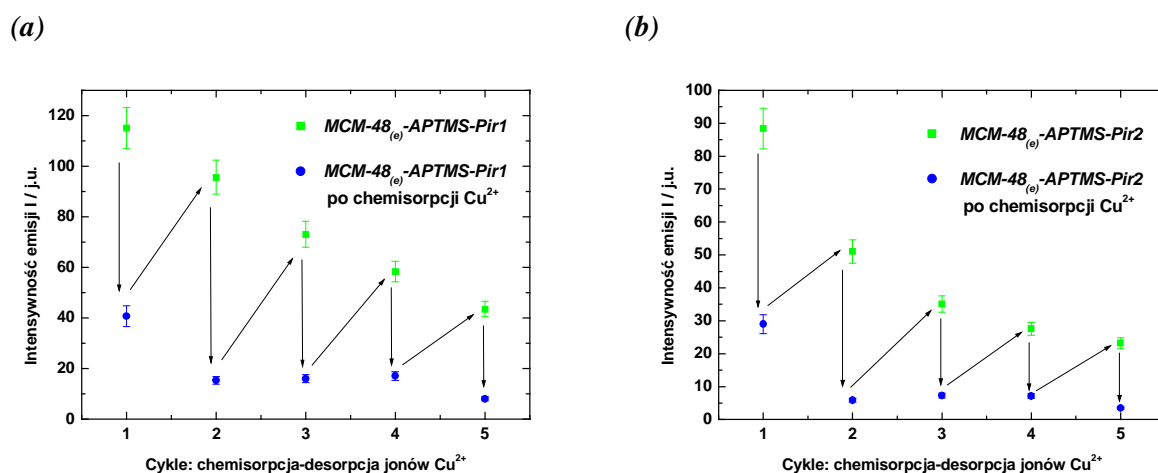
Rys. E.28. Krzywe kalibracyjne dla oznaczenia jonów Cu^{2+} za pomocą materiałów rozpoznawczych *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* oraz *MCM-48_(e)-APTMS-Pir2*.

Intensywność emisji pasma mierzona dla $\lambda_{\text{max}} = 382$ nm, $\lambda_{\text{wzb}} = 340$ nm.

Regeneracja

Dobrze działający element rozpoznawczy sensora powinien mieć zdolność do odwracalnej i wielokrotnej regeneracji. Dlatego też badane materiały poddałam cyklicznym procesom chemisorpcji jonów Cu^{2+} i regeneracji, czyli ich desorpcji (patrz par. C.3.6.1). Wykonałam cztery pełne cykle chemisorpcja-desorpcja. Na wykresach przedstawionych na **rys. E.29** po każdym cyklu widoczne jest stopniowe zmniejszanie się intensywności emisji, zarówno skompleksowanego, jak i nieskompleksowanego

fluorojonofora. Obserwuje się taki efekt, gdyż w czasie prowadzenia kolejnych cykli chemisorpcja-desorpcja pewna ilość molekuł fluorojonofora ulega degradacji. Wyniki wykazują jednak, że badane materiały rozpoznawcze nie tracą swoich zdolności rozpoznawania jonów Cu^{2+} , czyli mogą stanowić materiały wielokrotnego użytku.

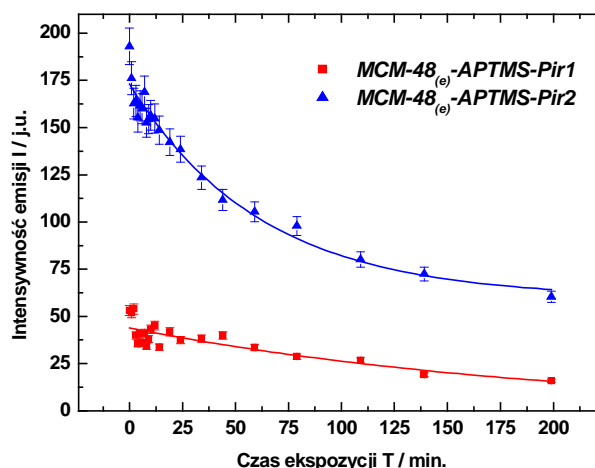


Rys. E.29. Wykresy zależności intensywności emisji przy $\lambda_{\text{max}} = 382$ nm dla materiałów rozpoznawczych (a) $\text{MCM-48}_{(e)}\text{-APTMS-Pir1}$ oraz (b) $\text{MCM-48}_{(e)}\text{-APTMS-Pir2}$ w funkcji kolejnych cykli chemisorpcja-desorpcja jonów Cu^{2+} . $\lambda_{\text{wzb}} = 340$ nm.

Degradacja fotochemiczna

Pomiary fotostabilności wykonywałam tak, jak zostało opisane w par. D.1.3. Jak widać, badane materiały rozpoznawcze są dość odporne na działanie promieniowania UV (rys. E.30). Spadek intensywności w pierwszym etapie naświetlania promieniowaniem UV jest większy dla materiału z *Pir2*. W kolejnym etapie naświetlania, różnica pomiędzy materiałami asymptotycznie zbliża się do stałej wartości, ale w przypadku *Pir2* emisja utrzymuje się na wyższym poziomie intensywności.

Fotodegradacja molekuł fluorojonoforów powoduje powolny spadek intensywności emisji materiału. Na tempo zmniejszania się intensywności emisji materiałów podczas naświetlania ma prawdopodobnie wpływ sama krzemionka, która może odgrywać rolę katalizatora w procesie fotodegradacji unieruchomionych w niej układów aromatycznych [106,107].



Rys. E.30. Krzywe zależności intensywności pasma emisji (przy $\lambda_{\text{max}} = 382$ nm) od czasu ekspozycji na promieniowanie UV dla materiałów rozpoznawczych *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* oraz *MCM-48_(e)-APTMS-Pir2*. $\lambda_{\text{wzb}} = 340$ nm.

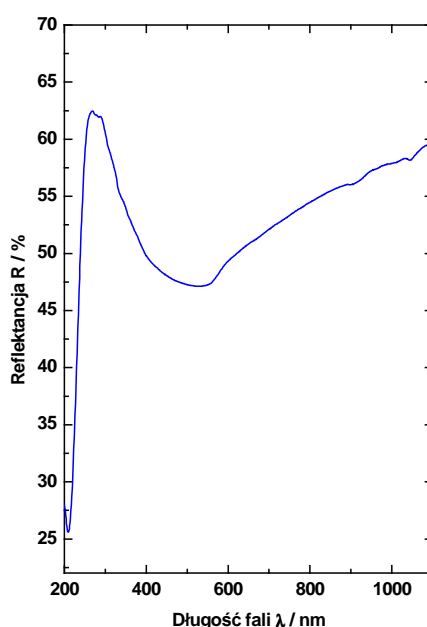
Tak więc, materiały złożone z fluorojonoforów *Pir1* i *Pir2* kowalencyjnie zakotwiczone na nośniku *MCM-48_(e)-APTMS* działają selektywnie na jony miedzi(II). Mogą one służyć nie tylko do jakościowej, ale również do ilościowej analizy roztworów wodnych w skład których wchodzi te jony. Zalety tych materiałów to: duża czułość na jony miedzi(II), możliwość wielokrotnej regeneracji oraz niezbyt szybka degradacja pod wpływem promieniowania UV.

Wobec tego takie materiały można zaproponować jako elementy fluorescencyjnego sensora chemicznego do wykrywania obecności jonów Cu^{2+} w roztworach wodnych.

E.3. Materiały selektywnie rozpoznające jony ołowiu(II) lub miedzi(II) w roztworach wodnych

E.3.1. *SIL-APTMS*

Na *rys. E.31* przedstawiono widmo refleksyjne w zakresie UV-vis dla kserożelu krzemionkowego zmodyfikowanego grupami aminopropylowymi. Widoczne są tu dwa pasma: wąskie, intensywne przy 210 nm oraz szerokie z maksimum przy ok. 500 nm.



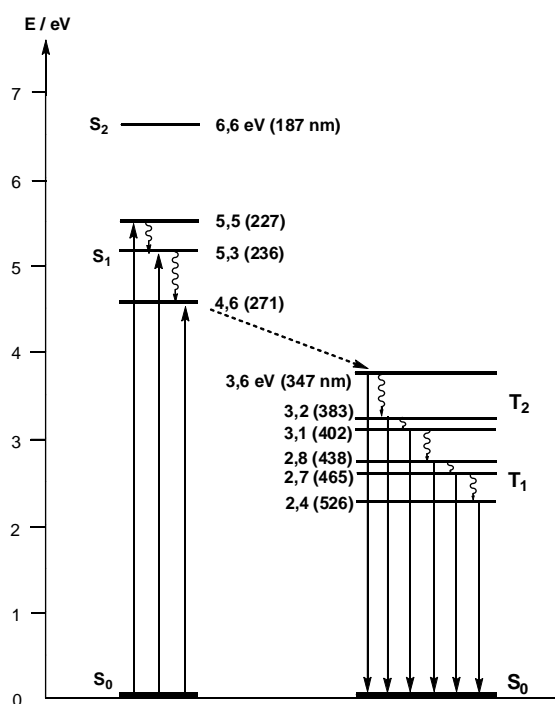
Rys. E.31. Refleksyjne widmo materiału *SIL-APTMS*.

W luminescencyjnym widmie wzbudzenia materiału *SIL-APTMS* [*rys. E.33(2)*] widoczne jest wyraźne, ostre pasmo przy 236 nm. To pasmo nie jest opisane w literaturze, ale jak w przypadku niemodyfikowanej krzemionki [*rys. E.33(1)*], jest ono prawdopodobnie pochodzenia ekscytonowego [108].

Krzemionka *SIL* jest półprzewodnikiem szerokopasmowym z wieloma defektami, dla którego szerokość pasma wzbronionego E_g wynosi 7,6-7,8 eV. Pasma walencyjne w *SIL* bierze swój charakter od orbitali $2p$ tlenu, gdy tymczasem pasmo przewodnictwa – od orbitali s [109]. Wśród defektów w krzemionce są możliwe takie centra jak O^- (dodatnie

dziury), zwane także centrami dziurowymi zespolonymi z tlenem. Do nich należą elektronowe defekty w sieci O^{2-} i samopułapkujące dziury Si-O-Si.

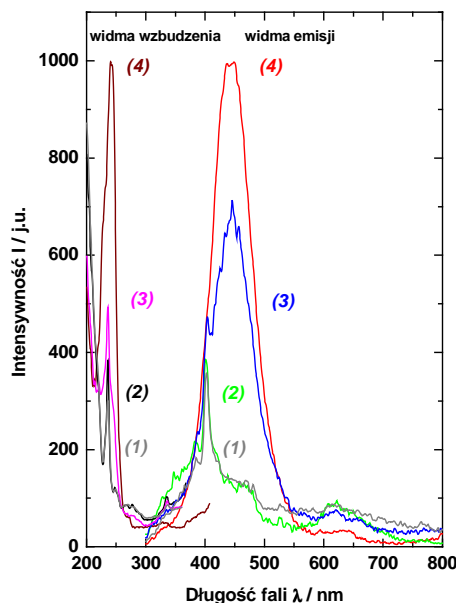
Skoro mechanizm luminescencji czystej krzemionki otrzymywanej metodą zol-żel nie jest dotychczas dobrze poznany, to tym bardziej dotyczy to krzemionki modyfikowanej grupami aminopropylowymi. Ogólnie proponuje się trzy mechanizmy, które miałyby wyjaśnić zjawisko luminescencji w amorficznym kserożelu krzemionkowym [110]. Jednak najbardziej przekonujący dla kserożelu *SIL* jest mechanizm oparty na defektach punktowych [111], które wraz z przejściami pasmo-pasmo grają swoją rolę w emisji. Ten mechanizm uwzględnia fakt lokalizacji elektronu na jednym z hybrydowych orbitali sp^3 w zerwanym wiązaniu w jednostce $[SiO_4]$, albo lokalizacji dziury na orbitalu $2p$ pojedynczo związanego tlenu. Dzięki silnemu sprzężeniu elektron-foton powstaje zjawisko luminescencji. Proponowane przejścia elektronowe po wzbudzeniu krzemionki przedstawiono na schemacie (*rys. E.32*).



E.32. Schemat przejść elektronowych w kserożelu krzemionkowym według Skuja [112].

Porównanie widm krzemionki niemodyfikowanej *SIL* i tej po aminowaniu *SIL-APTMS* [*rys. E.33(1)* i *(2)*] pozwala stwierdzić, że oba widma charakteryzują się bardzo podobną strukturą, a po aminowaniu nie nastąpiło przesunięcie dominującego pasma z

maksimum przy 402 nm (gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm). Świadczyłyby to o zachowaniu wielkości optycznej przerwy energetycznej po modyfikacji.

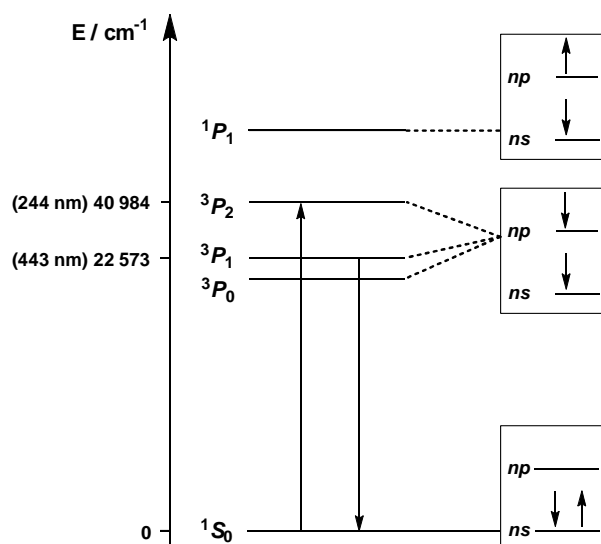


Rys. E.33. Widma wzbudzenia i emisji: (1) niemodyfikowanej krzemionki *SIL*, (2) materiału *SIL-APTMS* ($\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm i $\lambda_{\text{obs}} = 402$ nm) oraz materiału *SIL-APTMS* po chemisorpcji jonów Pb^{2+} z roztworu, gdy: (3) $\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm i $\lambda_{\text{obs}} = 402$ nm oraz (4) $\lambda_{\text{wzb}} = 244$ nm i $\lambda_{\text{obs}} = 443$ nm.

Wykonane przeze mnie badania wykazały, że widmo emisji luminescencyjnej materiału *SIL-APTMS* nie zmienia się po chemisorpcji jonów wybranych metali z roztworów wodnych. Otrzymane widma są niemal identyczne jak dla materiału nieskompleksowanego [rys. E.33(2)], jednak wyjątek stanowią jony Pb^{2+} . Po chemisorpcji tych jonów w widmie wzbudzenia obserwuje się zwiększenie intensywności pasma wzbudzenia przy 236 nm i pojawienie się niewielkiego garbu przy ok. 244 nm. Natomiast pasmo w widmie emisji znacznie zmienia swój kształt, pozycję i w szczególności intensywność [rys. E.33(3)]. W wyniku skompleksowania jonów Pb^{2+} przez badany materiał, po długofalowej stronie wcześniej obserwowanego pasma (z λ_{max} przy 402 nm), pojawia się intensywne pasmo z maksimum przy 443 nm. Gdy materiał po chemisorpcji jonów ołowiu(II) wzbudzony zostanie długością fali 244 nm, odpowiadającą pozycji wspomnianego garbu w widmie wzbudzenia, wówczas intensywność pasma emisji jeszcze

wzrasta i zanika maksimum obserwowane wcześniej dla materiału nieskompleksowanego [rys. E.33(4)].

Jony o zewnętrznej konfiguracji s^2 , takie jak Pb^{2+} ($6s^2$), odgrywają ważną rolę w luminescencji. Skoro konfiguracją elektronową Pb^{2+} jest $5d^{10}6s^2$, to jego zewnętrznej powłocy s^2 w otoczeniu oktaedrycznym odpowiada stan podstawowy 1S_0 , a po wzbudzeniu elektronu powstaje konfiguracja s^1p^1 , co w porządku wzrastającej energii daje termy trypletowe 3P_0 , 3P_1 i 3P_2 oraz term singletowy 1P_1 [113,114]. Dla jonu Pb^{2+} konfiguracja wzbudzona sp tworzy niższy stan 3P , a oddziaływanie spinowo-orbitalne jest na tyle silne, że w interpretacji emisji uwzględnia się jego rozszczepienie na poziomy 3P_1 i 3P_0 (rys. E.34). Jednakże, emisja dla przejścia $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ jest silnie zakazana w niskiej temperaturze, co skutkuje długim czasem życia (rzędu ms). Tymczasem w wyższej temperaturze poziom 3P_1 zostaje obsadzony termicznie, a czas życia staje się dużo krótszy [115].



Rys. E.34. Przejścia $s^2 \rightarrow s^1p^1$ dla jonu Pb^{2+} według [114].

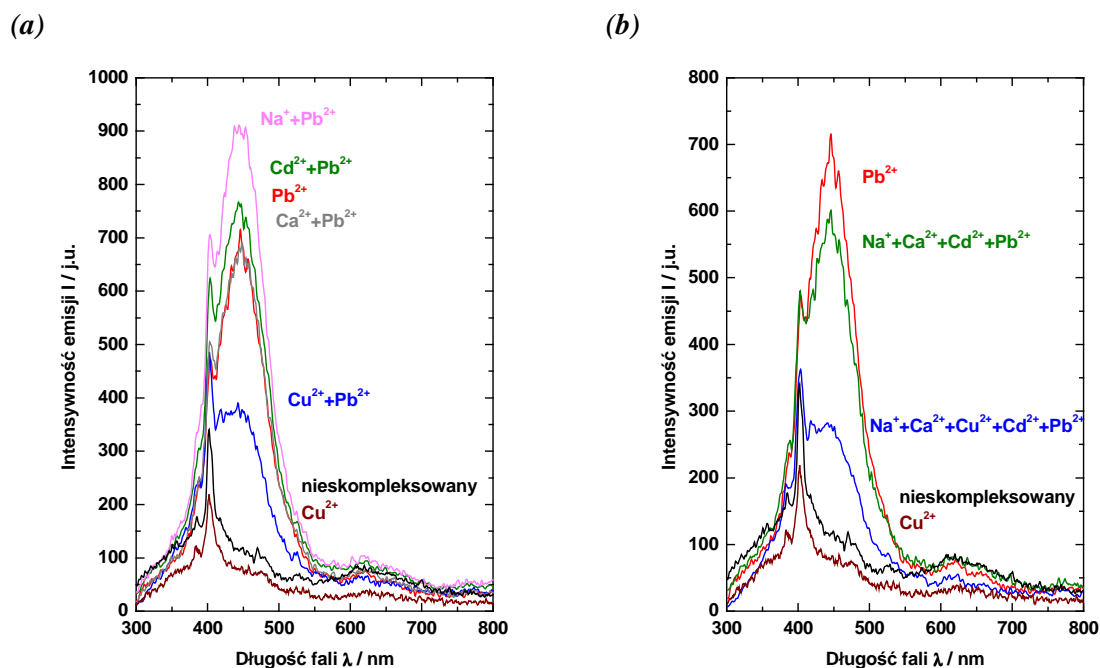
Tak więc, intensywne i szerokie pasmo emisji z maksimum przy 443 nm, odpowiadające przejściu $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ [rys. E.33(4)], poprzedzone jest przejściem wzbudzenia $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ w jonie Pb^{2+} (co odpowiada pasmu wzbudzenia przy 244 nm). Tymczasem ostry garb po stronie krótkofalowej (pozycja 402 nm) należy do pasma emisji krzemionki, pokrywającego się częściowo z pasmem emisji Pb^{2+} , gdy zastosowano charakterystyczne dla krzemionki $\lambda_{\text{wzb}} = 236 \text{ nm}$ [rys. E.33(3)]. Widmo emisji aminowanej krzemionki, ale

nieskompleksowanej z Pb^{2+} , przy zastosowaniu tej samej wartości λ_{wzb} jest niskiej intensywności z maksimum przy 402 nm [rys. E.33(2)].

Mimo, iż w zasadzie spektroskopia jonu Pb^{2+} została dobrze poznana, to jednak duży wpływ sieci krystalicznej albo sfery koordynacyjnej na jego właściwości optyczne jest już zdecydowanie mniej znany.

Selektywność materiału rozpoznawczego

W celu sprawdzenia, czy badany materiał selektywnie rozpoznaje jony Pb^{2+} , wykonałam widma luminescencji dla *SIL-APTMS* po chemisorpcji w roztworach złożonych z mieszanin jonów różnych metali, w tym także jonów Pb^{2+} . Wyniki doświadczenia przedstawiłam na rys. E.35. Chemisorpcja z roztworów zawierających jony ołowiu(II) i kationy innych metali zmienia tylko intensywność pasma kompleksu z Pb^{2+} , natomiast jego kształt i pozycja zostają zachowane. Obecność jonów Na^+ i Cd^{2+} wraz z jonami Pb^{2+} wzmacnia luminescencję kompleksu z Pb^{2+} , podczas gdy kationy pozostałych metali ją wygaszają [rys. E.35(a)]. Szczególnie silne gaszenie obserwuje się, gdy pośród różnych kationów są jony Cu^{2+} [rys. E.35(a) i (b)]. W związku z tymi zmianami spektralnymi, badany materiał selektywnie rozpoznaje jony Pb^{2+} w roztworach wodnych, a dodatkowo także jony Cu^{2+} , ale tylko w obecności jonów ołowiu(II).

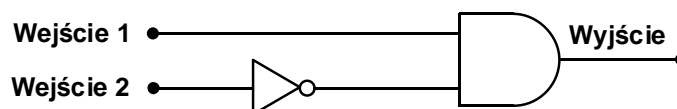


Rys. E.35. Widma luminescencji materiału *SIL-APTMS* przed i po chemisorpcji kationów z roztworów zawierających (a) dwa albo (b) kilka kationów, łącznie z jonami Pb^{2+} . $\lambda_{\text{wzb}} = 236 \text{ nm}$.

Wyżej przedstawione zachowania można analizować za pomocą tabeli prawdy (tab. E.5). Monitoruję intensywność luminescencji przy $\lambda = 443 \text{ nm}$ dla dwóch sygnałów wejściowych I_1 (Pb^{2+}) i I_2 (Cu^{2+}). Przyjmuję, że intensywność powyżej 450 j.u. odpowiada na wyjściu 1, a poniżej – 0. Tabela prawdy wskazuje, że ten typ zachowań odpowiada bramce logicznej ZAKAZ (z ang. *INHIBIT*) [116-119]. Typ ZAKAZ nie jest ani informujący, ani kojarzący, stanowi połączenie funkcji logicznych I (z ang. *AND*) oraz NIE (z ang. *NOT*). ZAKAZ może być traktowany jako bramka I z dwoma Wejściami, z których jedno zawiera negację, czyli bramkę NIE. Schemat obwodu logicznego ZAKAZ przedstawiono na rys. E.36.

Tab. E.5. Tabela prawdy dla elementu rozpoznawczego *SIL-APTMS*, gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 236 \text{ nm}$.

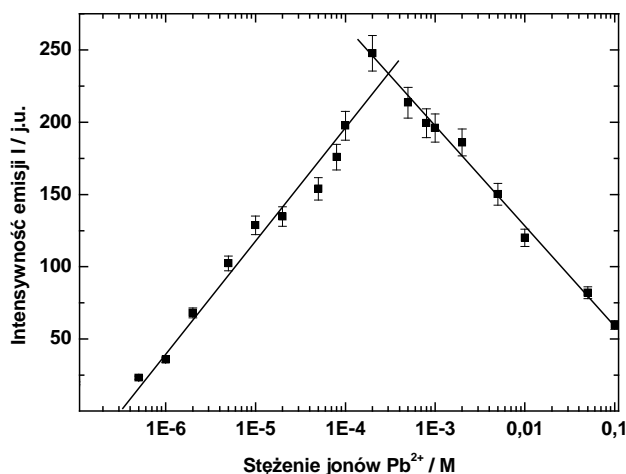
Wejście 1 I_1 (Pb^{2+})	Wejście 2 I_2 (Cu^{2+})	Wyjście Intensywność emisji przy 443 nm
0	0	0
1	0	1
0	1	0
1	1	0



Rys. E.36. Obwód logiczny ZAKAZ [119] dla elementu rozpoznawczego SIL-APTMS, gdy $\lambda_{wzb} = 236$ nm.

Krzywe kalibracyjne Pb^{2+}

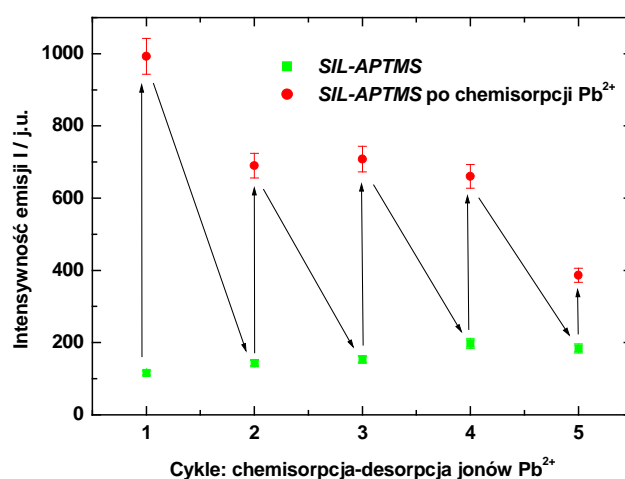
Rys. E.37 przedstawia krzywe kalibracyjne materiału rozpoznawczego po chemisorpcji w roztworach wodnych o rosnących stężeniach jonów ołowiu(II), od $1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ M. Jest to zakres stężeń, dla którego można prowadzić ilościową analizę jonów Pb^{2+} w roztworach. Dla niskich stężeń luminescencja materiału rośnie liniowo ze wzrostem stężenia kationu, a po przekroczeniu stężenia $5 \cdot 10^{-4}$ M intensywność maleje również liniowo, co spowodowane jest gaszeniem stężeniowym.



Rys. E.37. Krzywe kalibracyjne materiału rozpoznawczego dla chemisorpcji jonów Pb^{2+} w roztworach wodnych. Intensywność emisji mierzona dla pasma z $\lambda_{max} = 443$ nm, gdy $\lambda_{wzb} = 236$ nm.

Regeneracja

Badany materiał rozpoznawczy poddałam cyklicznym procesom typu chemisorpcja-desorpcja dla jonów Pb^{2+} w sposób opisany w par. C.3.6.2. Wykonałam cztery pełne cykle chemisorpcja-desorpcja. Widać, że materiał można regenerować i po każdym takim cyklu jest on zdolny do ponownego kompleksowania jonów Pb^{2+} (rys. E.38). Jednak wraz z kolejnym cyklem intensywność emisji materiału po chemisorpcji maleje, podczas gdy po każdej kolejnej desorpcji następują tylko nieznaczne zmiany intensywności. W konsekwencji maleje różnica między intensywnością materiału zdesorbowanego oraz materiału po chemisorpcji dla kolejnego cyklu. Spadek intensywności i pogorszenie wydajności chemisorpcji wraz z liczbą cykli spowodowany jest drastycznymi warunkami desorpcji, która prawdopodobnie prowadzi do chemicznej degradacji koordynujących grup aminopropylowych.

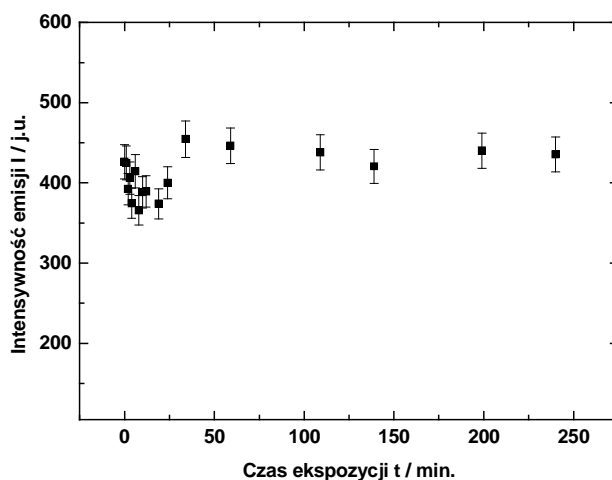


Rys. E.38. Zależność intensywności emisji materiału przy maksimum 443 nm ($\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm) od liczby cykli chemisorpcja-desorpcja jonów Pb^{2+} .

Degradacja fotochemiczna

Rys. E.39 ilustruje fotostabilność materiału rozpoznawczego podczas naświetlania promieniowaniem UV. W początkowym etapie ekspozycji intensywność emisji mierzona dla najbardziej intensywnego pasma przy maksimum 402 nm ($\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm) ulega

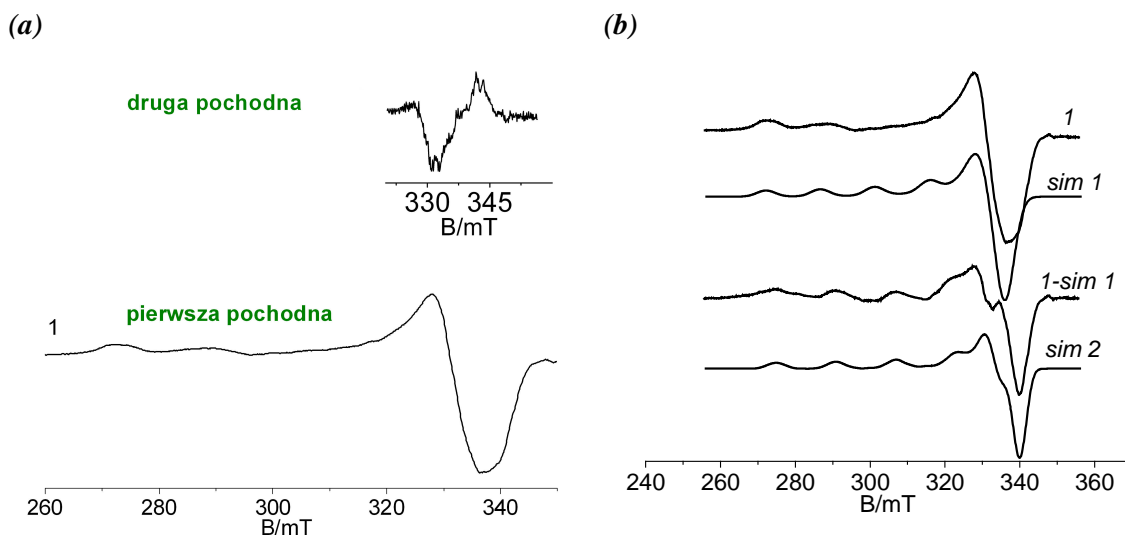
wahaniom. Po przekroczeniu trzydziestu minut naświetlania wartości intensywności pozostają niemal stałe, w granicach błędu eksperymentalnego.



Rys. E.39. Wykres zależności intensywności emisji materiału rozpoznawczego mierzonej dla długości fali 402 nm od czasu ekspozycji na promieniowanie UV. $\lambda_{wzb} = 236$ nm.

Widma EPR

Grupy aminowe na powierzchni krzemionki tworzą z jonami miedzi(II) najczęściej kompleksy o symetrii D_{4h} , ze względu na efekt Jahna-Tellera. Występują tutaj dwa rodzaje kompleksów, oznaczone jako **I** i **II**. Na **rys. E.40(a)** przedstawione zostały widma EPR pierwszej pochodnej (oznaczone jako **1**) i drugiej pochodnej dla materiału *SIL-APTMS* po skompleksowaniu jonów Cu^{2+} . Na **rys. E.40(b)** natomiast porównano następujące widma: eksperymentalne **1**, symulowane *sim1* (przypisane do kompleksu **I**), *1-sim* (otrzymane przez odjęcie widma *sim1* od widma **1**) oraz teoretyczne widmo *sim2* przypisane do kompleksu **II** (wynik symulacji widma *1-sim1*).



Rys. E.40. (a) Widmo EPR *I* (pierwsza i druga pochodna) materiału rozpoznawczego skompleksowanego z jonami Cu^{2+} , wykonane w temperaturze 77 K.

(b) Widma EPR: *I*, symulowane *sim1*, różnica *1-sim1* i *sim2* (symulacja widma *1-sim1*).

Szczegóły w tekście.

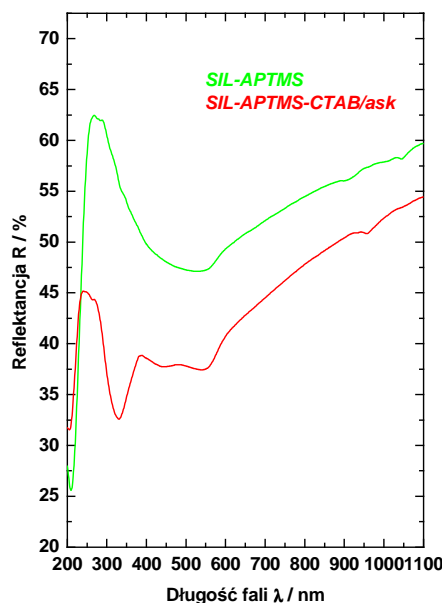
Struktura hypernadształtowa widma widoczna w postaci drugiej pochodnej krzywej *I* na **rys. E.40(a)** związana jest z oddziaływaniem jąder azotu ^{14}N na niesparowany elektron w jonie Cu^{2+} . Analiza tej struktury pozwala dostrzec dwa różne centra koordynacyjne Cu^{2+} , bowiem druga pochodna absorpcji rezonansowej w polu magnetycznym wyraźnie pokazuje nałożenie na siebie dwóch rodzajów struktury hypernadształtowej ^{14}N . Gdy rozpatrujemy jon centralny miedzi(II) w płaszczyźnie ekwatorialnej (*xy*), mamy trzy linie o stosunku intensywności 1:1:1 należące do jednego jądra ^{14}N , które nakładają się na pięć linii o stosunku intensywności 1:2:3:2:1 dwóch jąder ^{14}N [**rys. E.40(a)** - druga pochodna].

Najlepszy rozkład linii dla jonów miedzi(II) pochodzących od dwóch typów kompleksów Cu^{2+} (w postaci tetragonalnie odkształconych oktaedrów) obserwuje się dla widma *I* w jego części o orientacji równoległej [**rys. E.40(b)**]. Symulowane widmo *sim1* z parametrami $g_{\parallel} = 2,334$, $g_{\perp} = 2,064$ i $A_{\parallel} = 158 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ przypisane jest do kompleksu *I* miedzi(II) z jedną grupą aminową. Odjęcie teoretycznego widma *sim1* od doświadczalnego widma *I* prowadzi do otrzymania widma *1-sim1*, które przypisane jest kompleksowi *II*. Parametry uzyskane przez symulację widma *1-sim1* ($g_{\parallel} = 2,297$, $g_{\perp} = 2,060$, $A_{\parallel} = 175 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) wskazują, że w tworzeniu kompleksu *II* biorą udział dwie grupy aminowe [120-122].

Jak widać, *SIL-APTMS* posiada zdolność selektywnego rozpoznania jonów Pb^{2+} w roztworach wodnych, wykrywa także jony Cu^{2+} , ale tylko w obecności Pb^{2+} . Jest odpowiedni do analizy jakościowej i ilościowej jonów obecnych w roztworach wodnych. Zalety tego materiału, takie jak nieskomplikowana synteza, odporność na fotodegradację i możliwość jego kilkukrotnego użycia (zdolność regeneracji) sprawiają, że *SIL-APTMS* mógłby spełniać funkcję materiału rozpoznawczego w optycznym sensorze chemicznym.

E.3.2. *SIL-APTMS-CTAB/ask*

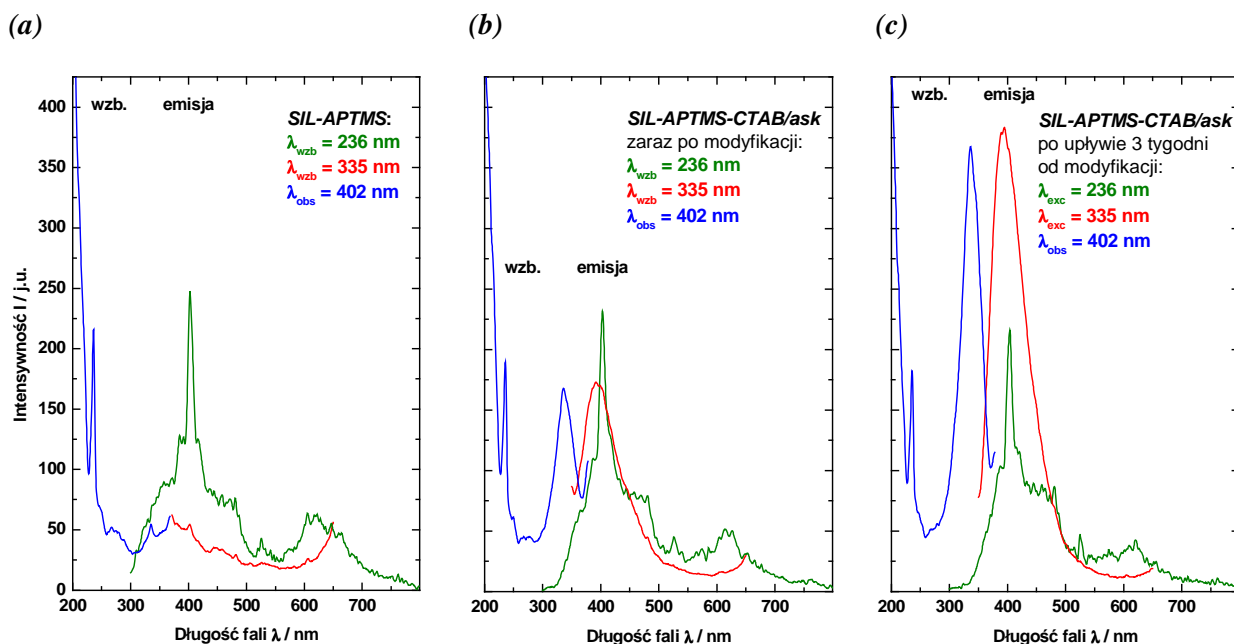
Widma refleksyjne w zakresie UV-vis materiału modyfikowanego kwasem askorbinowym w obecności CTAB przedstawiłam na *rys. E.41*. Dla porównania zamieściłam też widmo niemodyfikowanego tym sposobem materiału *SIL-APTMS*. W widmie aminowanej krzemionki zmodyfikowanej *SIL-APTMS-CTAB/ask*, oprócz pasma przy długości fali ok. 550 nm, widoczne jest wyraźne pasmo z maksimum przy 335 nm oraz dwa bardzo niskiej intensywności przy ok. 450 i 950 nm. Temu ostatniemu pasmu, które pojawia się w rejonie NIR można przypisać drugi nadton rozciągania wiązania (O-H) bez udziału wiązania wodorowego [123]. Z zarejestrowanych zmian w widmie refleksyjnym można wnosić, że modyfikacja *SIL-APTMS* za pomocą *ask* w obecności surfaktanta CTAB powoduje dodatkowe defekty powierzchniowe na aminowanej krzemionce, które mają swoje odbicie w pojawieniu się nowych poziomów defektowych w strukturze pasmowej tak zmodyfikowanego materiału.



Rys. E.41. Refleksyjne widma materiałów: *SIL-APTMS* i *SIL-APTMS-CTAB/ask*.

Wykonałam widma wzbudzenia i emisji chemicznie zmodyfikowanej, aminowanej krzemionki *SIL-APTMS-CTAB/ask* [rys. E.42(b)]. W widmie wzbudzenia, oprócz niewielkiego wzrostu intensywności pasma z maksimum przy 236 nm (dla $\lambda_{\text{obs}} = 402$ nm), widać znaczne wzmocnienie intensywności pasma przy 335 nm, które dla *SIL-APTMS* było tylko szczątkowe [por. rys. E.42(a)]. Natomiast w widmie emisji po wzbudzeniu próbki długością fali charakterystyczną dla krzemionki ($\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm), obserwuje się jedynie niewielką zmianę kształtu i intensywności pasma, w porównaniu z widmem materiału *SIL-APTMS* przed modyfikacją *CTAB/ask*. Z kolei po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 335 nm w widmie emisji materiału pojawia się pasmo ($\lambda_{\text{max}} = 393$ nm) o zwiększonej intensywności.

Co nieoczekiwane, dla materiału zmodyfikowanego *SIL-APTMS-CTAB/ask* wraz z upływającym czasem w widmie luminescencji dla $\lambda_{\text{wzb}} = 335$ nm obserwuje się zjawisko stopniowego wzrostu intensywności pasma w pozycji $\lambda_{\text{max}} = 393$ nm, któremu towarzyszy równoległy wzrost intensywności pasma przy maksimum 335 nm w widmie wzbudzenia. Na rys. E.42(b) i (c) zamieszczone są widma próbki zaraz po modyfikacji oraz po upływie trzech tygodni od przeprowadzenia modyfikacji - widać tu ponad dwukrotny wzrost intensywności.

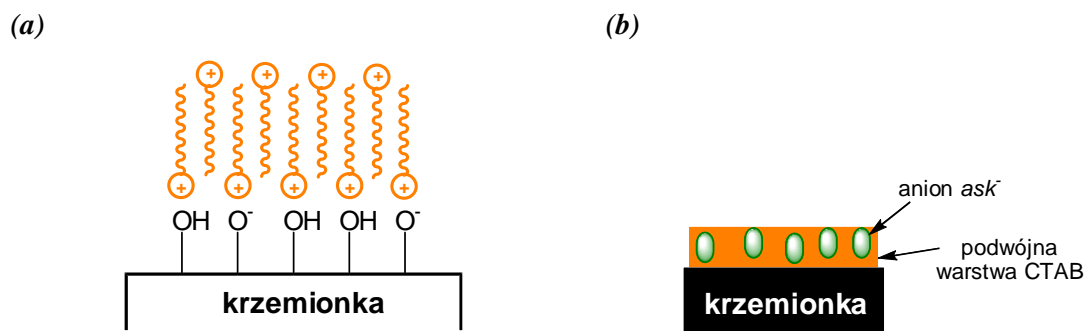


Rys. E.42. Widma wzbudzenia i emisji (a) materiału *SIL-APTMS* oraz modyfikowanego materiału *SIL-APTMS-CTAB/ask* wykonane: (b) zaraz po modyfikacji za pomocą *CTAB/ask* oraz (c) po upływie trzech tygodni od przeprowadzenia modyfikacji.

Proces modyfikacji SIL-APTMS za pomocą CTAB/ask

Materiał *SIL-APTMS* został zmodyfikowany za pomocą surfaktanta kationowego CTAB oraz *ask* w środowisku zasadowym, tak jak to opisano w par. C.3.3. W trakcie badań zaobserwowałam, że tak spreparowany materiał jest na tyle trwały, że CTAB i *ask* nie wypłukują się podczas ekstrakcji ciągłej etanolem.

Molekuły surfaktanta CTAB ulegają adsorpcji na powierzchni krzemionki w taki sposób, że kierują swoją część hydrofilową w stronę grup silanolowych [124,125]. W wyniku oddziaływań elektrostatycznych powierzchnia krzemionki zostaje więc pokryta warstwą molekuł surfaktanta, w której jego hydrofobowe części skierowane są na zewnątrz. Jeżeli stężenie surfaktanta przekroczy krytyczne stężenie micelarne, na powierzchni krzemionki może utworzyć się kolejna warstwa CTA^+ [rys. E.43(a)], co w efekcie da podwójną warstwę admicelarną. Powierzchnię krzemionki mogą pokrywać również agregaty micelarne o strukturze mieszanej, a więc złożonej prawdopodobnie z fragmentów hemimicel jednowarstwowych, admicel dwuwarstwowych, czy innych. [126,127]. Natomiast sytuację w porach opisano na str. 153.



Rys. E.43. (a) Schemat oddziaływań molekuł surfaktanta z powierzchnią krzemionki w roztworze wodnym - utworzenie podwójnej warstwy surfaktanta. Dla uproszczenia pominięto przeciwyjony (Br^-) oraz grupy aminopropylowe obecne na powierzchni kserożelu. (b) Schemat przedstawiający powierzchnię krzemionki pokrytą podwójną warstwą CTAB z osadzonymi w niej anionami ask^- .

Koncentracja zaadsorbowanego surfaktanta kationowego (czy anionowego) zależy od warunków kwasowo-zasadowych na powierzchni. Wobec tego wydajność adsorpcji CTA^+ będzie rosła wraz ze wzrostem gęstości ładunku ujemnego na powierzchni krzemionki, czyli ze wzrostem pH [128]. Skoro ogólnie krzemionka posiada $\text{pH} < 7$, z powodu obecności grup silanolowych na powierzchni, to zwiększając zasadowość środowiska reakcji spowoduje się powstanie większej koncentracji ujemnych ładunków (grup Si-O^-) na powierzchni kserożelu. Dzięki temu koncentracja zaadsorbowanych molekuł surfaktanta na powierzchni ulegnie zwiększeniu. Z tego właśnie powodu dodano roztwór NaOH do mieszaniny reakcyjnej podczas syntezy materiału *SIL-APTMS-CTAB/ask*.

Aniony ask^- obecne same w roztworze nie są adsorbowane na powierzchni kserożelu krzemionkowego, dopiero obecność podwójnej warstwy admicelarnej pozwala je zaadsorbować. Ten proces zwany adsolubilizacją umożliwia skoncentrowanie anionów ask^- na krzemionce [124,125,128-130]. Z kolei wiadomo, że stopień adsolubilizacji zwiększa się wraz ze wzrostem pH.

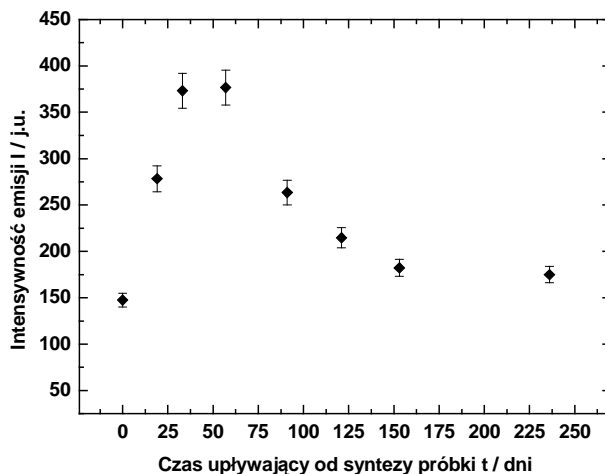
Chociaż dokładny mechanizm reakcji między krzemionką a kwasem askorbinowym nie został jeszcze poznany, to wiadomo, że obecność *ask* w materiale *SIL-APTMS-CTAB/ask* ma kluczowy wpływ na jego właściwości. Przypuszczalnie *ask* reaguje z powierzchnią krzemionki, tworząc wiązania wodorowe z wolnymi bliźniaczymi grupami silanolowymi. W kolejnym etapie następuje usunięcie z powierzchni krzemionki atomów

Si grup silanolowych, nie biorących udziału w wiąźaniach wodorowych, co w rezultacie powoduje miejscowe „rozpuszczenie” powierzchni krzemionki [131], a to zwiększa koncentrację jej defektów. Pozostaje otwartą kwestią, jaką rolę w tych procesach przyjmuje grupa aminopropylowa.

Jak wiadomo, widmo emisji niemodyfikowanej krzemionki *SIL* powstaje dzięki przejściom energetycznym między stanami defektowymi a stanem podstawowym. Dlatego też zwiększająca się koncentracja defektów w czasie chemicznego działania *ask* na jej powierzchnię, powoduje wzbogacenie struktury widma refleksyjnego o nowe intensywne pasmo (*rys. E.41*) oraz wzmocnienie intensywności pasma emisji badanego materiału wraz z upływem czasu, aż do krytycznego momentu (*rys. E.42 i E.44*).

Zmiany intensywności luminescencji materiału zmodyfikowanego z czasem

Wykonałam doświadczenie mające na celu zbadanie zmian intensywności pasma luminescencji próbki przy 393 nm (gdy $\lambda_{wzb} = 335$ nm) w czasie. *Rys. E.44* przedstawia wykres zależności intensywności emisji od czasu działania CTAB i *ask* na *SIL-APTMS*. Jak widać, na początku następuje szybki wzrost intensywności emisji, a jej maksymalna wartość zostaje osiągnięta między trzydziestym a sześćdziesiątym dniem, licząc od momentu przeprowadzenia modyfikacji. Wzrost intensywności emisji próbki spowodowany jest postępującym działaniem *ask* na powierzchnię krzemionki, które zwiększa koncentrację jej defektów. Później obserwuje się stopniowy spadek intensywności emisji, co może być spowodowane ogólną degradacją chemiczną próbki oraz utlenianiem *ask*. Po ok. 150 dniach intensywność emisji ustala się i utrzymuje wartość zbliżoną do tej pierwotnej, zaraz po modyfikacji materiału.



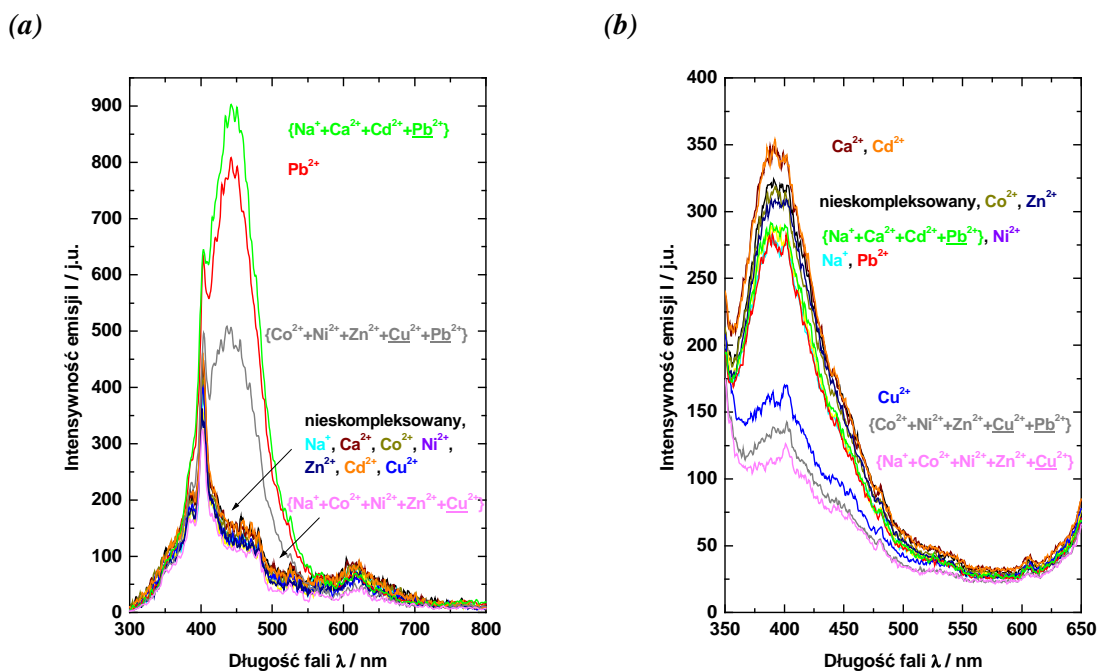
Rys. E.44. Wykres zależności intensywności emisji materiału *SIL-APTMS-CTAB/ask* mierzonej dla maksimum pasma przy 393 nm, gdy $\lambda_{wzb} = 335$ nm od czasu upływającego od momentu przeprowadzenia jego modyfikacji.

Selektywność materiału rozpoznawczego

Na **rys. E.45** zostały przedstawione wyniki doświadczenia sprawdzającego selektywność badanego materiału. Widoczne są tu widma emisji *SIL-APTMS-CTAB/ask* przed i po chemisorpcji w roztworach wodnych, zawierających jeden rodzaj kationu albo grupy po cztery i pięć kationów różnych metali.

Wzbudzając próbki długością fali 236 nm [**rys. E.45(a)**], otrzymałam wyniki podobne jak w przypadku poprzedniego materiału *SIL-APTMS*. Widma emisji próbek po chemisorpcji jonów wybranych metali nie różnią się od widma próbki nieskompleksowanej. Jak poprzednio (**rys. E.35**), w obecności jonów Pb^{2+} pojawia się charakterystyczne pasmo o dużej intensywności przy maksimum 443 nm. Pasma to zwiększa swoją intensywność w obecności Na^+ i Cd^{2+} w roztworze, natomiast jony Cu^{2+} powodują znaczne jego wygaszenie.

Tak więc, dzięki zmianom widma emisji dla materiału *SIL-APTMS-CTAB/ask*, gdy $\lambda_{wzb} = 236$ nm, można selektywnie rozpoznawać jony Pb^{2+} oraz wykrywać jony Cu^{2+} , występujące w roztworze wspólnie z Pb^{2+} .



Rys. E.45. Widma emisji materiału *SIL-APTMS-CTAB/ask* przed i po chemisorpcji w roztworach zawierających kationy jednego lub kilku metali. (a) $\lambda_{wzb} = 236$ nm, (b) $\lambda_{wzb} = 335$ nm.

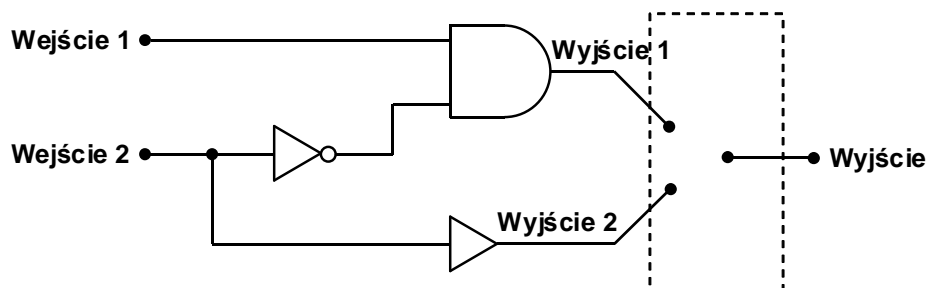
Sytuacja się zmienia, gdy materiał zostaje wzbudzony promieniowaniem o długości fali 335 nm. Ujawnia się wówczas pasmo w pozycji 393 nm, charakterystyczne tylko dla materiału *SIL-APTMS-CTAB/ask* [rys. E.45(b)]. Wybrane do analizy jony metali, w tym także Pb²⁺, powodują jedynie nieznaczne wahania intensywności tego pasma w porównaniu z widmem próbki nieskompleksowanej. Wyjątek stanowią jony Cu²⁺, które obecne w analizowanych roztworach osobno albo w mieszaninach z jonami innych metali, silnie gaszą luminescencję materiału. *SIL-APTMS-CTAB/ask* wykazuje więc selektywność w stosunku do Cu²⁺ po zastosowaniu $\lambda_{wzb} = 335$ nm.

Przy wzbudzeniu $\lambda = 236$ nm materiał *SIL-APTMS-CTAB/ask* zachowuje się jak *SIL-APTMS*, czyli reprezentuje bramkę logiczną ZAKAZ [zakładając, że intensywność emisji powyżej 550 j.u. odpowiada 1, a poniżej - 0, patrz rys. E.45(a)]. Rozpatrując sytuację dla wzbudzenia $\lambda = 335$ nm przyjęłam, że intensywność emisji powyżej 200 j.u. odpowiada 0, a poniżej - 1 [patrz rys. E.45(b)]. Sytuację podsumowałam w tabeli prawdy (tab E.6), w której zmiany na Wyjściu 2 wskazują na bramkę logiczną TAK (jest to przeniesienie Wejścia 2 do Wyjścia) [117,119,132,133].

Tab. E.6. Tabela prawdy dla elementu rozpoznawczego *SIL-APTMS-CTAB/ask*.

Wejście 1 $I_1(\text{Pb}^{2+})$	Wejście 2 $I_2(\text{Cu}^{2+})$	Wyjście 1 ZAKAZ Intens. emisji przy 443 nm, gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 236 \text{ nm}$	Wyjście 2 TAK Intens. emisji przy 393 nm, gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 335 \text{ nm}$
0	0	0	0
1	0	1	0
0	1	0	1
1	1	0	1

Z **tab. E.6** wynika, że istnieje tu przypadek kombinacji bramek ZAKAZ i TAK, co pozwala skonstruować kombinatoryczny obwód logiczny przedstawiony na **rys E.46**.



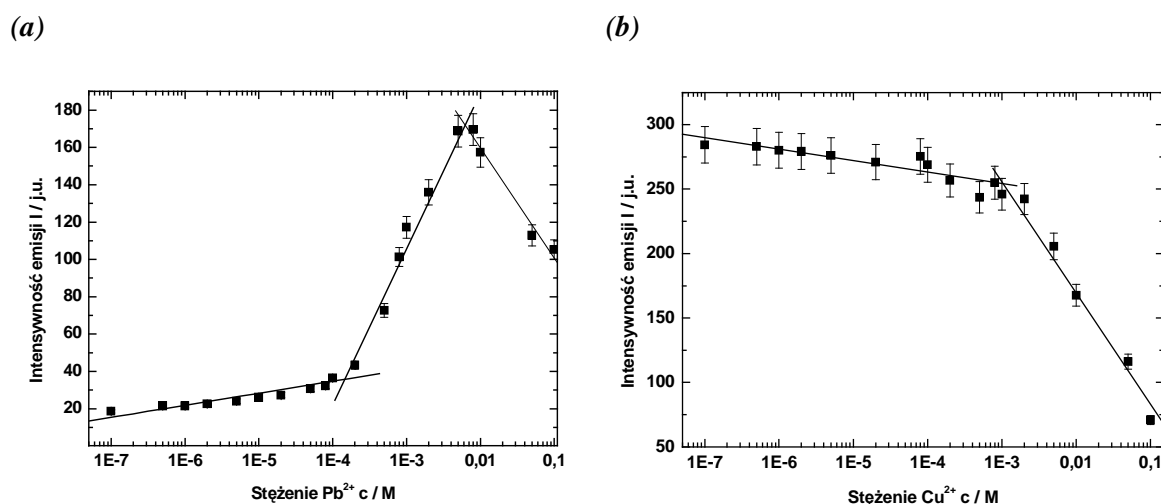
Rys. E.46. Kombinatoryczny obwód logiczny według [133] dla elementu rozpoznawczego *SIL-APTMS-CTAB/ask*, gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 236 \text{ nm}$ i 335 nm .

Krzywe kalibracyjne Pb^{2+} i Cu^{2+}

Sporządziłam wykresy zależności intensywności emisji materiału rozpoznawczego od stężenia jonów Pb^{2+} i Cu^{2+} w roztworach wodnych (**rys. E.47**). W celu uzyskania mierzalnych wartości intensywności emisji dla próbek skompleksowanych z jonami Pb^{2+} , zmniejszyłam szczelinę dla rejestracji widm do 2,5 nm.

W przedziale niskich stężeń jonów ołowiu(II) w roztworze (od $1 \cdot 10^{-7}$ do ok. $1 \cdot 10^{-4}$ M) następuje tylko niewielkie stopniowe zwiększanie się intensywności emisji próbek [**rys. E.47(a)**]. Wobec tego badany materiał w tym zakresie stężeń nie nadaje się do dokładnego określenia stężenia jonów Pb^{2+} . Po przekroczeniu stężenia $1 \cdot 10^{-4}$ M wykres wskazuje na szybsze zmiany intensywności emisji wraz z rosnącym stężeniem Pb^{2+} . Intensywność emisji materiału wzrasta w tym tempie aż do maksimum dla $c \approx 6 \cdot 10^{-3}$ M. Dalsze

zwiększanie stężenia Pb^{2+} powoduje spadek intensywności emisji w wyniku gaszenia stężeniowego. Tak więc, w dwóch zakresach stężeń jonów Pb^{2+} można dokładniej ilościowo oznaczać te jony, a mianowicie od $1 \cdot 10^{-4}$ do ok. $6 \cdot 10^{-3}$ M oraz od ok. $6 \cdot 10^{-3}$ do 0,1 M.



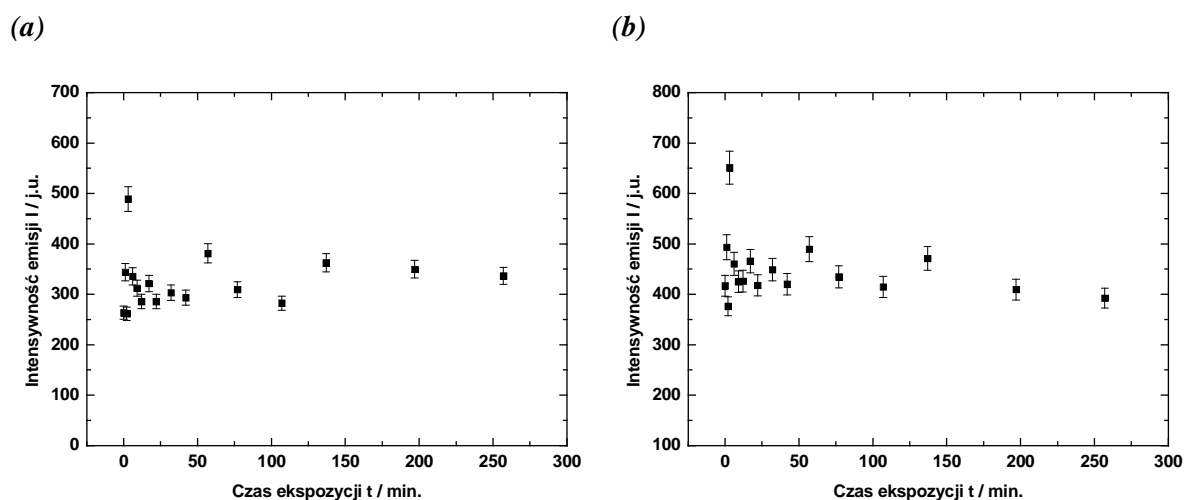
Rys. E.47. Krzywe kalibracyjne materiału rozpoznawczego zastosowanego w roztworach wodnych: **(a)** dla jonów Pb^{2+} (intensywność emisji mierzona dla pasma z maksimum przy 443 nm, $\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm, szerokość szczeliny 2,5 nm) oraz **(b)** dla jonów Cu^{2+} (intensywność emisji mierzona dla pasma z maksimum przy 393 nm, $\lambda_{\text{wzb}} = 335$ nm, szerokość szczeliny 4,0 nm).

W przypadku roztworów z jonami miedzi(II), wraz ze wzrostem stężenia tych jonów od $1 \cdot 10^{-7}$ do ok. $1 \cdot 10^{-3}$ M obserwuje się powolny spadek intensywności luminescencji [rys. E.47(b)]. Po przekroczeniu $c \approx 1 \cdot 10^{-3}$ M, w miarę zwiększania stężenia Cu^{2+} następuje gwałtowniejsze gaszenie emisji materiału. Wobec tego przedział stężeń Cu^{2+} od ok. $1 \cdot 10^{-3}$ do 0,1 M nadaje się do dokładniejszego ilościowego oznaczenia jonów tego metalu.

Degradacja fotochemiczna

Wykresy zależności intensywności emisji badanego materiału od czasu naświetlania promieniowaniem UV przedstawione zostały na rys. E.48. Podczas ekspozycji na promieniowanie UV intensywność emisji mierzona dla najbardziej

intensywnych pasm z maksimum przy ok. 400 nm ($\lambda_{\text{wzb}} = 236$ albo 335 nm) ulega niewielkim wahaniom. Jednak widać tu, że promieniowanie ultrafioletowe nie ma znaczącego wpływu na trwałość fotochemiczną, a tym samym na intensywność luminescencji materiału.



Rys. E.48. Wykresy zależności intensywności emisji materiału rozpoznawczego mierzonej dla długości fali 400 nm od czasu ekspozycji na promieniowanie UV, gdy:

(a) $\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm, (b) $\lambda_{\text{wzb}} = 335$ nm.

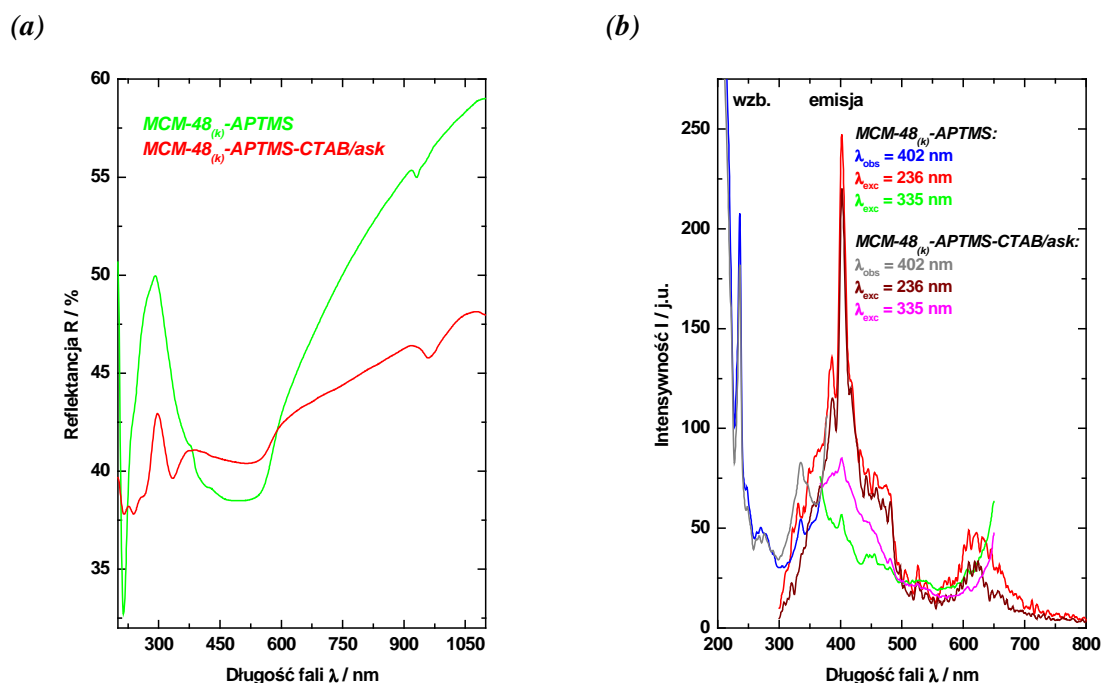
Podsumowując, dzięki zmianom w widmie luminescencji materiał rozpoznawczy *SIL-APTMS-CTAB/ask* selektywnie rozpoznaje jony Pb^{2+} albo jony Cu^{2+} w obecności Pb^{2+} , gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 236$ nm (wykazuje więc podobieństwo do wcześniej opisanego materiału *SIL-APTMS*). Dzięki modyfikacji za pomocą CTAB i *ask* materiał zyskuje charakterystyczne pasmo w widmie luminescencji z maksimum przy 393 nm (gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 335$ nm), dzięki któremu można selektywnie rozpoznawać jony Cu^{2+} . Tak więc, analizowany materiał selektywnie rozpoznaje kationy Pb^{2+} lub Cu^{2+} w mieszaninach z jonami innych metali, w zależności od zastosowanej do pomiaru luminescencji długości fali wzbudzenia. Co więcej, można te kationy oznaczać również ilościowo w odpowiednich przedziałach stężeń.

E.4. Materiały z nośnikiem $MCM-48_{(k)}$

Po usunięciu surfaktanta metodą kalcynacji uzyskuje się nośnik $MCM-48_{(k)}$ pozbawiony zanieczyszczeń, ale o powierzchni w dużej mierze hydrofobowej. Powierzchnia takiej krzemionki jest mniej reaktywna, gdyż przez ogrzewanie w wysokich temperaturach traci część grup silanolowych, które umożliwiają m.in. reakcje kondensacji. Materiał $MCM-48_{(k)}-APTMS$, który sam nie wykazuje zdolności rozpoznania jonów poddałam dalszym modyfikacjom, w celu nadania mu ewentualnych właściwości pozwalających na rozpoznawanie kationów.

E.4.1. $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask$

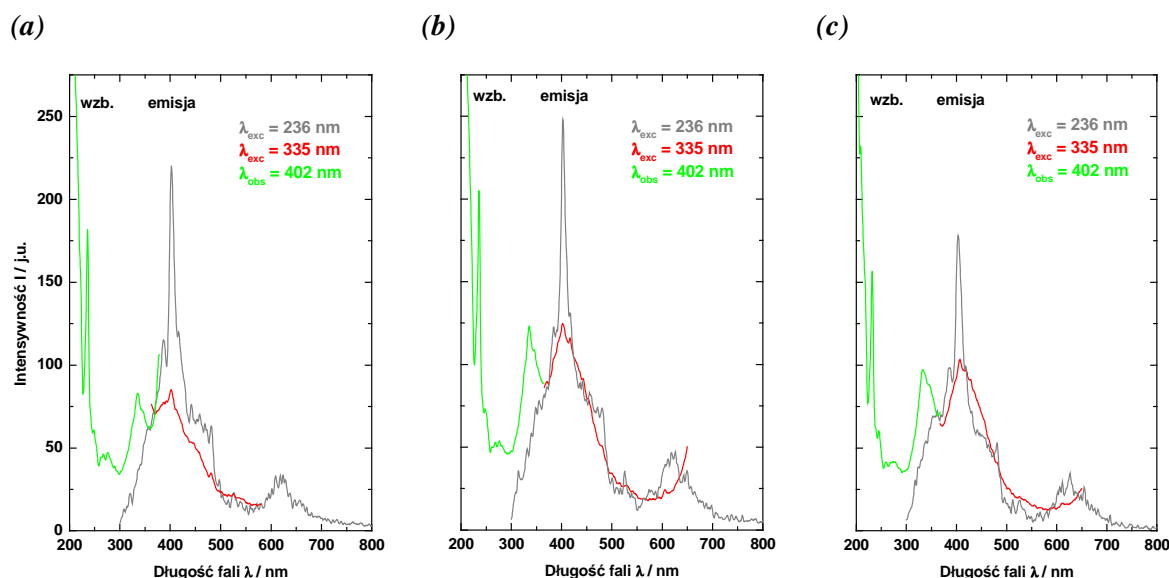
Rys. E.49(a) przedstawia widmo refleksyjne w zakresie UV-vis dla materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask$, dla porównania zamieściłam też widmo $MCM-48_{(k)}-APTMS$. Po modyfikacji mieszaniną $CTAB/ask$, oprócz szerokiego pasma z maksimum przy długości fali ok. 500 nm, pojawia się nowe wąskie pasmo przy 335 nm.



Rys. E.49. (a) Widma refleksyjne oraz (b) widma wzbudzenia i emisji materiałów $MCM-48_{(k)}-APTMS$ i $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask$.

Widma wzbudzenia i emisji materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS$ wyglądają podobnie jak dla wcześniej opisanego $SIL-APTMS$ [rys. E.49(b)]. Są to widma charakterystyczne dla kserożelu krzemionkowego. Modyfikacja za pomocą $CTAB/ask$ powoduje tylko nieznaczne wzmocnienie intensywności pasma emisji dla materiału przy 402 nm w porównaniu z materiałem $SIL-APTMS$, gdy $\lambda_{wzb} = 335$ nm.

Zbadałam również zmiany intensywności emisji badanego materiału w czasie (rys. E.50). Dla $\lambda_{wzb} = 335$ nm w widmie fluorescencji następuje nieznaczny wzrost intensywności po upływie 22 dni od przeprowadzenia modyfikacji materiału, jednak później (po 46 dniach) intensywność ponownie maleje [rys. E.50(b) i (c)].



Rys. E.50. Zmiany w czasie widm wzbudzenia i emisji materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask$:

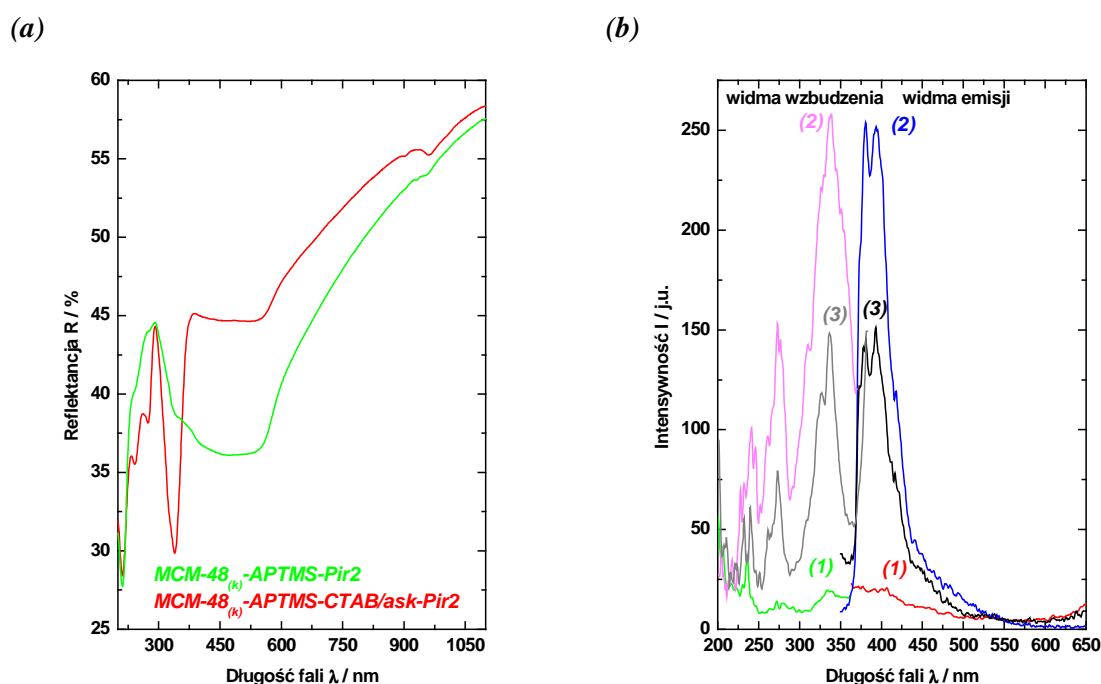
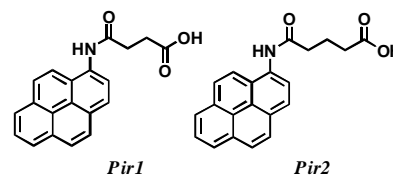
(a) próbka zaraz po modyfikacji za pomocą $CTAB/ask$, (b) po upływie 22 dni od modyfikacji,

(c) po 46 dniach od modyfikacji.

Tak więc, po modyfikacji materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS$ za pomocą $CTAB/ask$ intensywność pasma emisji w pozycji 402 nm ulega niewielkiemu zwiększeniu, gdy $\lambda_{wzb} = 335$ nm. Z upływem czasu następuje dla takiego materiału najpierw wzmocnienie emisji, by po ponad 40 dniach zaobserwować zmniejszenie intensywności luminescencji niemal do poziomu pierwotnego. Badania wykazały, że materiał $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask$ nie wykazuje selektywności w stosunku do żadnego z badanych jonów metali.

E.4.2. $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir1$ (albo $Pir2$)

W widmie refleksyjnym UV-vis dla materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$ widoczne jest wąskie, intensywne pasmo z maksimum przy ok. 335 nm. Pasmo to, jeżeli występuje dla materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-Pir2$ niemodyfikowanego za pomocą $CTAB/ask$, to posiada jedynie bardzo małą intensywność [por. na rys. E.51(a)].

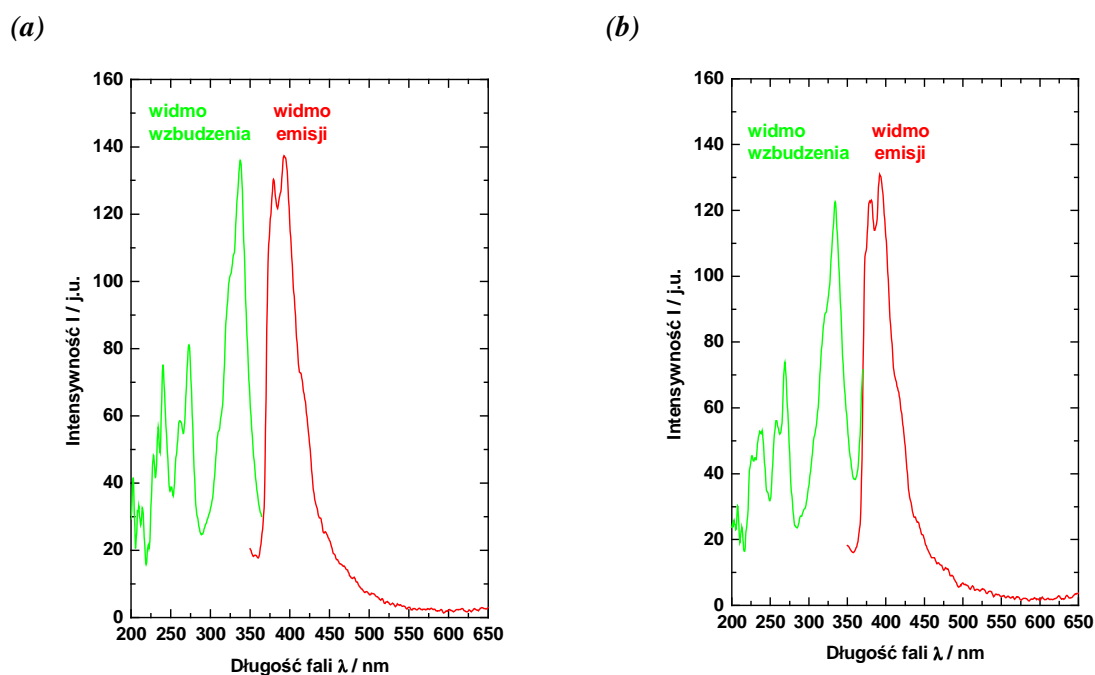


Rys. E.51. (a) Widma refleksyjne materiałów $MCM-48_{(k)}-APTMS-Pir2$ i $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$. (b) Widma wzbudzenia i emisji materiału (1) $MCM-48_{(k)}-APTMS-Pir2$ oraz materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$: (2) przed i (3) po ekstrakcji etanolem. $\lambda_{wzb} = 338$ nm, $\lambda_{obs} = 392$ nm, szerokość szczeliny 2,5 nm.

Na rys. E.51(b) przestawiłam widma wzbudzenia i emisji materiałów $MCM-48_{(k)}-APTMS-Pir2$ i $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$. Ze względu na osiągane duże wartości intensywności fluorescencji, zastosowałam tu w trakcie pomiarów mniejszą niż poprzednio szerokość szczeliny. W takich warunkach pomiaru w widmie materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-Pir2$ [rys. E.51(b) widmo (1)] widać co najwyżej szczytkową emisję

pochodzącą od grupy pirenowej. Przez modyfikację nośnika $MCM-48_{(k)}-APTMS$ za pomocą $CTAB/ask$, a następnie wprowadzenie fluorojonofora $Pir2$ otrzymuje się materiał $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$, wykazujący silną emisję pirenu [rys. E.51(b) widmo (2)]. Tak spreparowany materiał okazał się na tyle odporny na wypłukanie, że wprawdzie po wykonaniu ekstrakcji ciągłej etanolem jego intensywność emisji zmalała, ale mimo to w widmie nadal obecne pozostało pasmo o dużej intensywności [rys. E.51(b) widmo (3)].

Jak widać na rys. E.52, widma badanego materiału nie ulegają zmianie w miarę upływu czasu. Ciągłe widać silne pasmo emisji tylko z dwoma vibracyjnymi pikami, charakterystycznymi dla tego materiału. Analogiczne wyniki uzyskałam dla materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir1$.



Rys. E.52. Widma wzbudzenia i emisji materiału $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$:

(a) próbka zaraz po modyfikacji $CTAB/ask$ oraz (b) po upływie 42 dni od tej modyfikacji.

$$\lambda_{wzb} = 338 \text{ nm}, \lambda_{obs} = 392 \text{ nm}.$$

Przeprowadzone eksperymenty, mające na celu sprawdzenie działania $MCM-48_{(k)}-APTMS-CTAB/ask-Pir2$ w roztworach różnych jonów metali nie przyniosły pozytywnych rezultatów, bowiem materiał nie wykazał selektywności w stosunku do żadnego z

kationów. Oczywiście, to eliminuje *MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask-Pir2* z szeregu potencjalnych elementów rozpoznawczych optycznego sensora chemicznego.

Zjawisko, które przedstawiłam wyżej, jest tyle ciekawe, co trudne do interpretacji. W tej sytuacji mogę jedynie przedstawić następującą hipotezę.

Otóż, fragmenty pirenowe *Pir1* (albo *Pir2*) mogą ulec adsorbilizacji w agregatach micelarnych złożonych z kationowego surfaktanta CTA⁺ [134]. Agregacja surfaktanta na materiale mezoporowatym staje się bardzo skomplikowana, a to z powodu częściowo hydrofobowego charakteru powierzchni *MCM-48_(k)* i ograniczonej przestrzeni w porach dostępnej dla tworzącego się agregatu [127]. Mała średnica kanałów nośnika *MCM-48_(k)-APTMS* (ok. 2 nm) umożliwia co najwyżej utworzenie w ich wnętrzu zniekształconych, ciasno upakowanych agregatów, molekuly surfaktanta mogą też ewentualnie układać się równoległe do powierzchni ścian porów. Natomiast typowe admicelle o mieszanej strukturze (złożonej z hemimicel jednowarstwowych, admicel dwuwarstwowych i innych) będą tworzyć się na powierzchni krzemionki.

W takim środowisku elektrony π fragmentu aromatycznego w *Pir* oddziałują z polem elektrycznym kationowych grup surfaktanta CTA⁺ w micelach [126,127,129]. Te same grupy oddziałują elektrostatycznie przyciągająco na zdysocjowane grupy –COO⁻ w *Pir*. Te oba silne oddziaływania powodują, że atomy donorowe O i N w grupie receptorowej *Pir*, przylegającej do powierzchni fazowej micela-woda, tracą w dużej mierze swe zdolności koordynacyjne w stosunku do jonów metali. Konsekwencją tego jest zanik selektywności tak spreparowanego materiału.

Pozostaje jeszcze wyjaśnienie wzmocnionej fluorescencji układu *MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask-Pir1* (albo *Pir2*), pochodzącej od grupy pirenowej [135,136]. Widma emisji sugerują (*rys. E.52*), że grupy pirenowe są efektywnie izolowane, gdyż nie obserwuje się pasma ekscimerowego. Na tym etapie badań mogę jedynie przypuszczać, że nie tylko eliminacja efektu gaszenia stężeniowego, ale także owo oddziaływanie elektronów π w pirenieniu w polu elektrycznym kationowego surfaktanta, mogłoby być odpowiedzialne za efekt wzmocnionej emisji, z wyłączeniem niektórych wibracji.

Rola grupy aminopropylowej i *ask* w badanym materiale musi na razie pozostać niewyjaśniona.

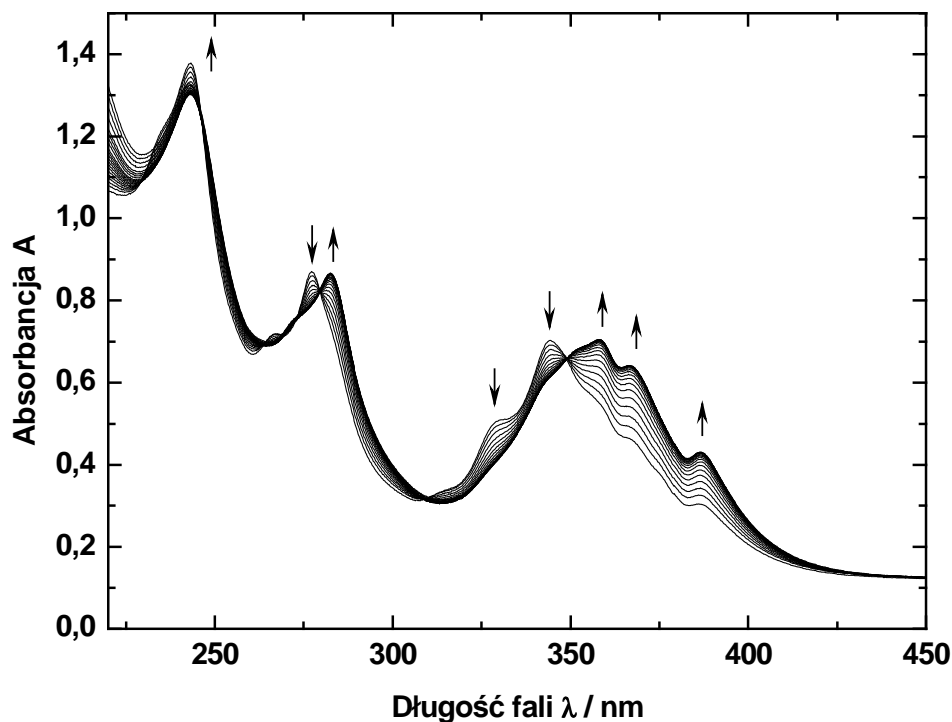
E.5. Rozpoznanie anionów karboksylanowych w roztworze [92]

Zaproponowane molekuly receptorów, zawierające grupy $-NH-$ oraz $=^+NH-$, powinny oddziaływać elektrostatycznie i za pomocą wiązań wodorowych z analizowanymi anionami karboksylanowymi w rozpuszczalnikach aprotycznych albo mieszanych semiprotycznych. Zdolność do wiązania z anionem dla proponowanych receptorów będzie można oszacować, posługując się miareczkowaniem spektrofotometrycznym w zakresie UV-vis. Titrantem będą tutaj roztwory soli tetrapropyloamoniowych anionów karboksylanowych.

E.5.1. Miareczkowania spektrofotometryczne w acetonitrylu

Podczas miareczkowania każdego z analizowanych układów typu *anion-receptor*, w widmie UV-vis obserwowałam wzrost intensywności pasm absorpcyjnych, których maksima przypadają na 240, 280, 357, 367 i 384 nm i równoczesny spadek intensywności dla pasm przy 277, 328 i 345 nm (*rys. E.53*). W zbiorze zarejestrowanych widm wystąpiły punkty izozbestyczne przy długościach fal: 279, 309 i 350 nm. Punkty te wskazują na jednoczesną obecność kompleksów o różnej stechiometrii. Takie kompleksy w roztworze to układ *anion-receptor* zespolony głównie wiązaniami wodorowymi, których obecność powinna być jeszcze potwierdzona na wykresach absorbanca–absorbancja (A-A) i absorbanca–[anion]:[receptor].

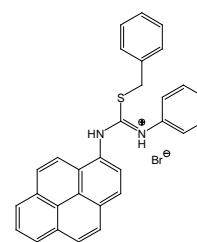
Gdy obiektem obserwacji są pasma *charge transfer*, widać jak zwiększanie stężenia anionu w roztworze powoduje stopniowy zanik pasma z maksimum przy 345 nm wraz z jednoczesnym wzrostem intensywności pasma przy 367 nm. Podobne zmiany pasm obserwuje się przy ok. 275 nm. To widoczne przesunięcie pasma *charge transfer* w kierunku dłuższych fal przypisuje się takiemu oddziaływaniu receptora z anionem, któremu towarzyszy przeniesienie gęstości elektronowej do grup tiouroniowych, co zwiększa wartość momentu dipolowego molekuly.



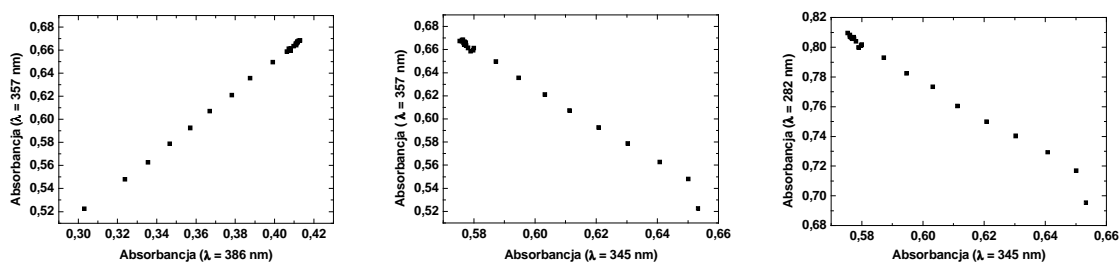
Rys. E.53. Widma UV-vis miareczkowania spektrofotometrycznego badanych receptorów anionami octanowymi albo maleinianowymi w roztworze acetonitrylu.

E.5.1.1. Miareczkowanie receptora *mono*

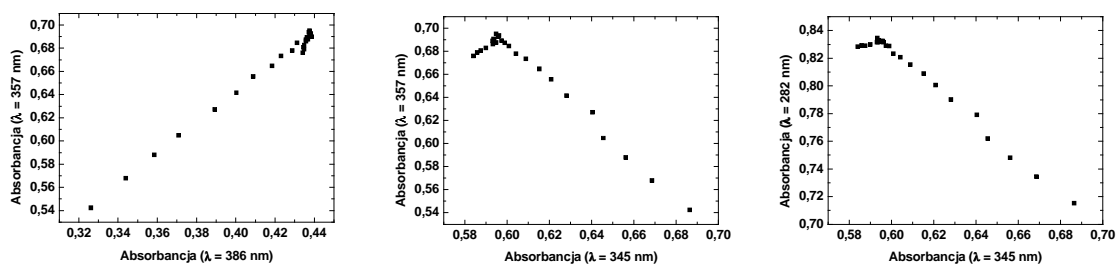
Spośród wykresów A-A dla układów octan-*mono* i maleinian-*mono*, tylko wykresy dla tego ostatniego układu składają się z dwóch liniowych fragmentów. Świadczy to o powstaniu dwóch rodzajów kompleksów anionu maleinianowego z receptorem *mono* o różnej stechiometrii. W odróżnieniu od tego, w układzie octan-*mono* tworzy się tylko jeden rodzaj kompleksu (rys. E.54).



(a)

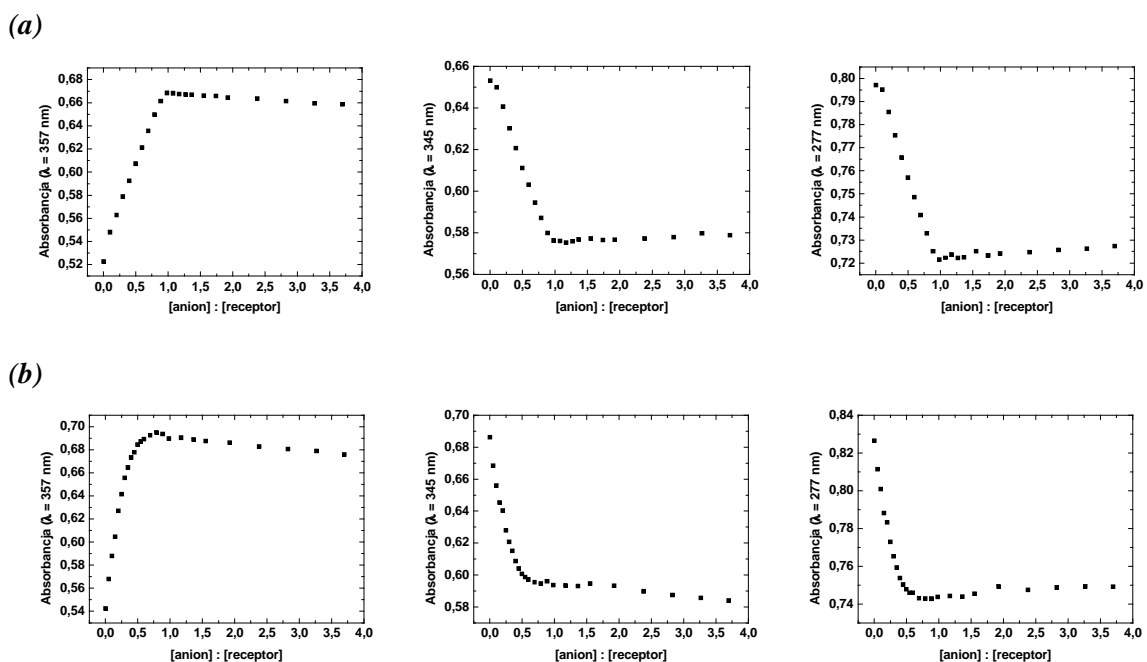


(b)



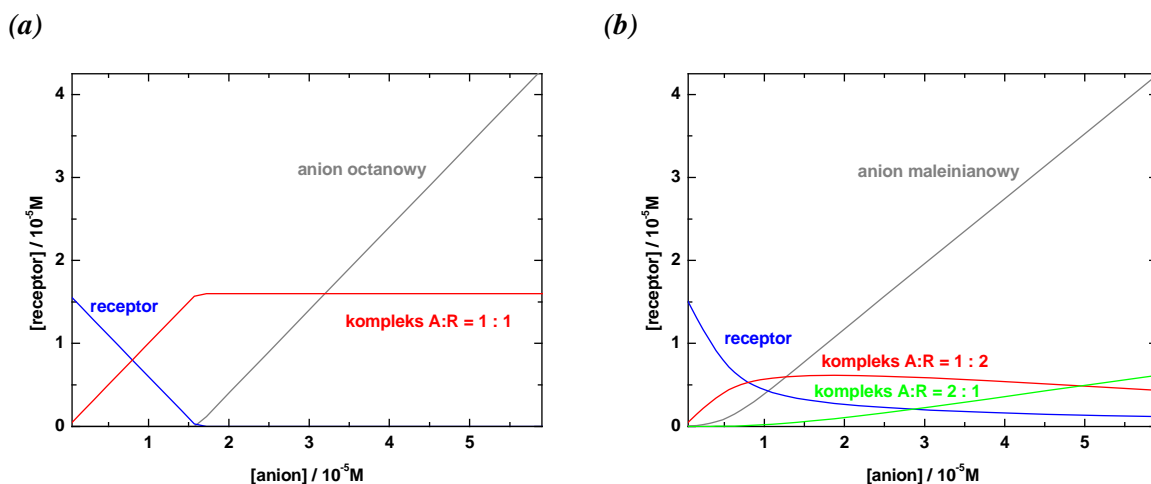
Rys. E.54. Wykresy zależności A-A dla układów (a) octan-*mono* oraz (b) maleinian-*mono*.

Wykresy zależności: absorbancja w funkcji stosunku molowego [anion]:[receptor] potwierdzają, że podczas miareczkowania receptora *mono* anionami octanowymi powstaje jeden kompleks o stechiometrii 1:1 [rys. E.55(a)]. Duża wartość stałej trwałości tego kompleksu (tab. E.7) sugeruje, że asocjacja między tymi indywidualami wzmocniona jest oddziaływaniem elektrostatycznym. Z wykresów dla układu maleinian-*mono* odczytać można obecność kompleksu o stechiometrii [maleinian]:[*mono*] = 1:2 [rys. E.55(b)]. Ponadto, na wykresie dla stosunku [maleinian]:[*mono*] = 2 widoczne jest nieznaczne załamanie krzywej. Dobre dopasowanie krzywej teoretycznej do punktów doświadczalnych na wykresie zależności absorbancji od stężenia anionu potwierdza obecność w roztworze jeszcze jednego kompleksu o stechiometrii 2:1.



Rys. E.55. Wykresy zależności absorbancji od stosunku molowego: (a) [octan]:[*mono*] oraz (b) [maleinian]:[*mono*] dla długości fal 357, 345 i 277 nm.

Na rys. E.56 zostały przedstawione wykresy zależności stężenia receptora *mono* od stężenia anionu dla układów octan-*mono* oraz maleinian-*mono*. Widać na nich, jak podczas miareczkowania zmienia się udział w roztworze poszczególnych indywidualów kompleksowych.



Rys. E.56. Wykresy zależności stężenia receptora *mono* od stężenia anionu dla układów (a) octan-*mono* oraz (b) maleinian-*mono*.

Można by oczekiwać znacznych różnic między stałymi trwałości każdego z kompleksów z maleinianem a taką stałą dla kompleksu octan-*mono*, a to ze względu na oddziaływania elektrostatyczne ujemnie naładowanych grup karboksylowych nie biorących udziału w kompleksowaniu w przypadku maleinianu. Jednak wbrew takim oczekiwaniom, wartości te są zbliżone (*tab. E.7*). Ze względu na to receptor *mono* nie może służyć do selektywnego rozpoznania żadnego z analizowanych anionów, a także do rozróżniania anionów mono- od dikarboksyłanowych.

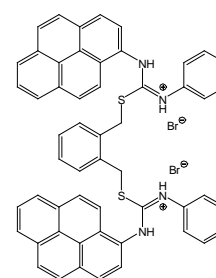
W *tab. E.7* zestawione zostały stałe trwałości poszczególnych kompleksów *anion-receptor* o określonej stechiometrii, obliczone przy użyciu programu SPECFIT.

Tab. E.7. Stechiometria i stałe trwałości układów *anion-receptor* w acetonitrylu wyznaczone przy użyciu programu SPECFIT.

Receptor	Anion	Stechiometria kompleksu [anion]:[receptor]	Stała trwałości $\log \beta$
<i>mono</i>	octan	1:1	$9,55 \pm 0,05$
	maleinian	1:2 2:1	$10,88 \pm 0,05$ $9,47 \pm 0,09$
<i>di-1,2</i>	octan	2:1	$18,99 \pm 0,06$
	maleinian	-	-
<i>di-1,3</i>	octan	3:2	$18,14 \pm 0,04$
	maleinian	1:1 1:2	$7,20 \pm 0,20$ $12,80 \pm 0,30$
<i>di-1,4</i>	octan	-	-
	maleinian	3:2 1:2	$18,00 \pm 1,00$ $9,00 \pm 1,00$

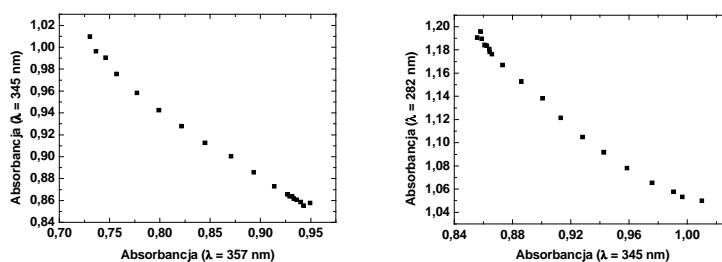
E.5.1.2. Miareczkowanie receptora *di-1,2*

Wykresy zależności A-A [*rys. E.57(a)*] wskazują na obecność w układzie octan-(*di-1,2*) tylko jednego rodzaju kompleksu. Dwa liniowe fragmenty na wykresach zależności absorbancji od stosunku [anion]:[receptor] [*rys. E.57(b)*] przecinają się dla tego stosunku równego ok. 2. Stąd wniosek, że kompleks ten posiada stechiometrię

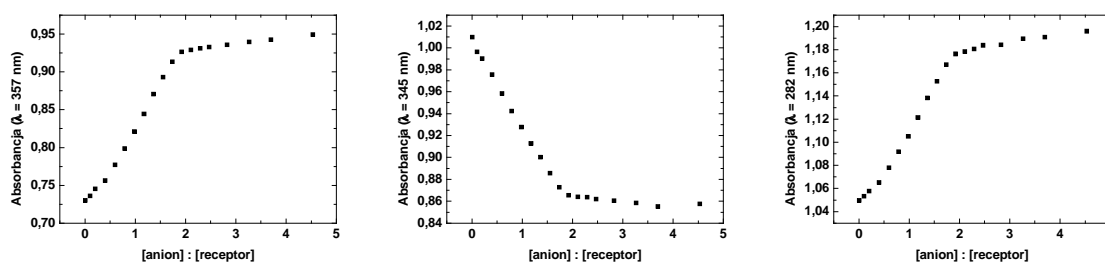


2:1. Aniony octanowe kompensują ładunki dodatnie receptora, dzięki czemu kompleks octanu z receptorem *di-1,2* charakteryzuje się bardzo dużą wartością stałej trwałości (*tab. E.7*).

(a)



(b)

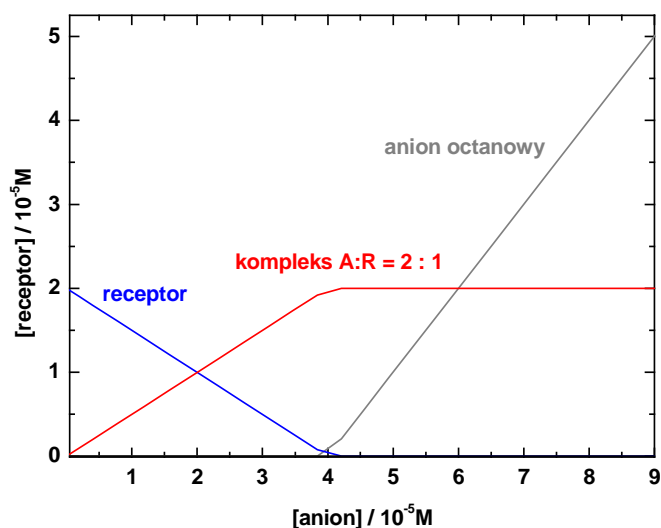


Rys. E.57. (a) Wykresy zależności A-A dla układu octan-(*di-1,2*).

(b) Wykresy zależności absorbancji od stosunku molowego [octan]:[*di-1,2*] dla długości fal 357, 345 i 282 nm.

Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego receptora *di-1,2* maleinianem tetrapropyloamoniowym następowały jedynie niewielkie zmiany w widmie absorpcji. Prawdopodobnie zbyt mała odległość między grupami tiouroniowymi nie pozwalała na utworzenie kompleksu.

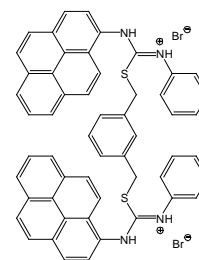
Ze względu na brak rozpoznania jonów maleinianowych oraz tworzenie silnego kompleksu 2:1 z octanem, którego udział w roztworze miareczkowanym jest znaczny (*rys. E.58*), receptor *di-1,2* może być uważany za selektywnie rozpoznający aniony octanowe w acetonitrylu.



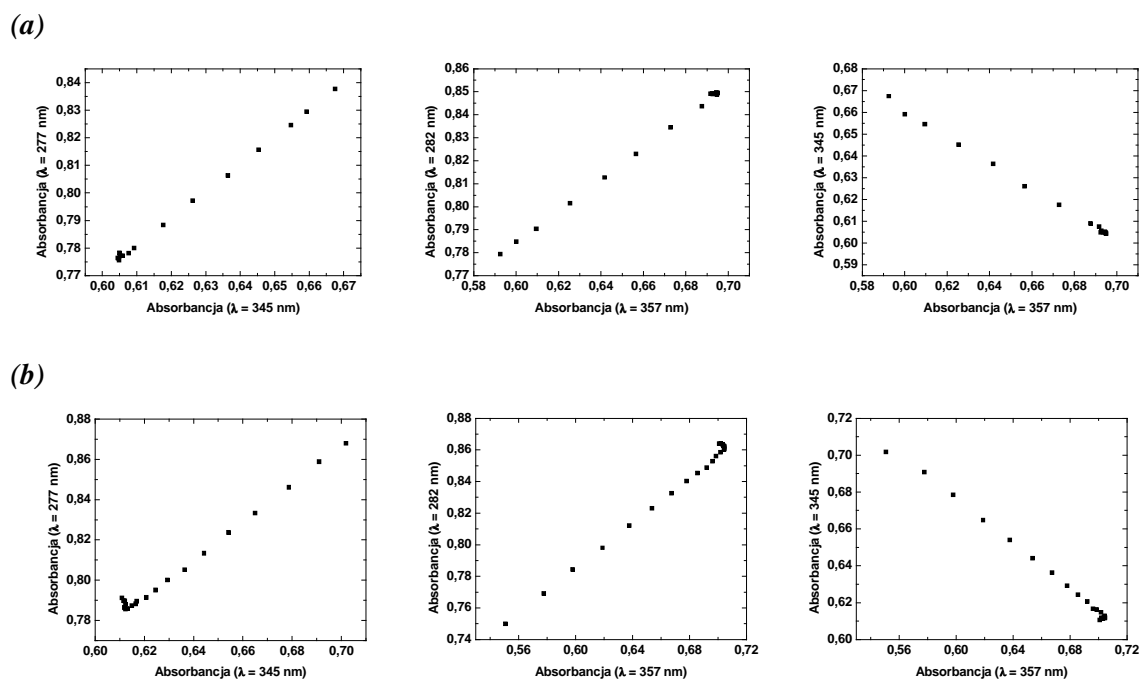
Rys. E.58. Wykres zależności stężenia receptora *di-1,2* od stężenia anionu octanowego.

E.5.1.3. Miareczkowanie receptora *di-1,3*

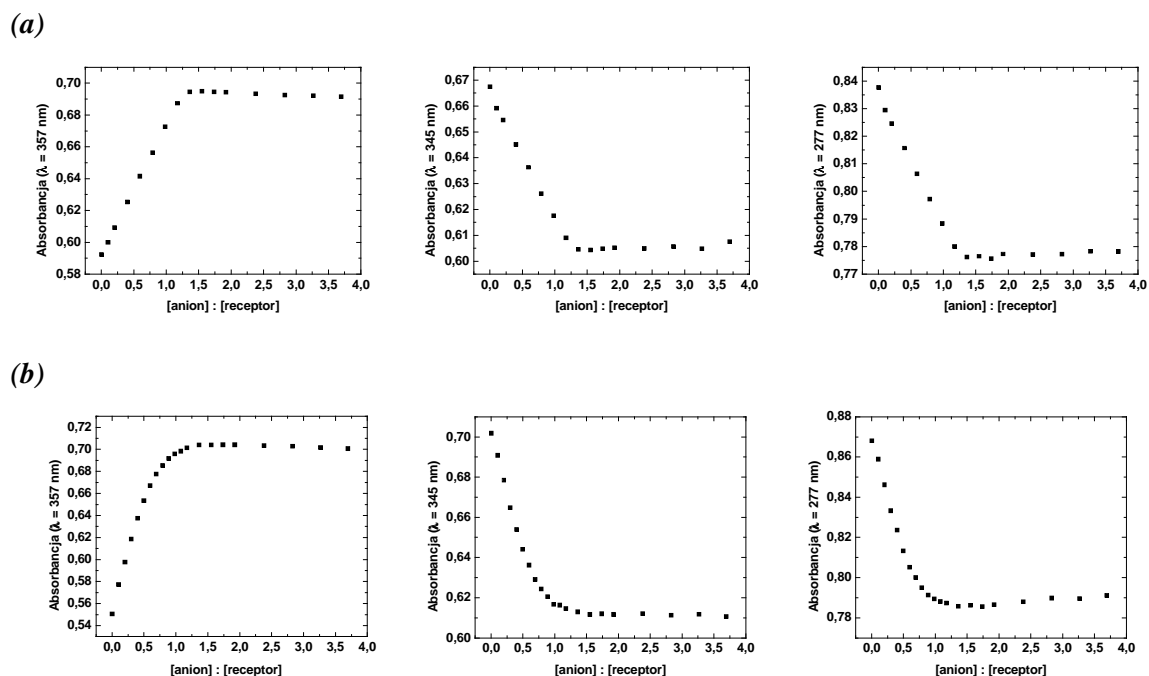
Zależność A-A wskazuje na obecność jednego typu kompleksu receptora *di-1,3* z octanem oraz dwóch dla anionu maleinianowego (rys. E.59).



Z kolei wykresy zależności absorbancji od stosunku [anion]:[receptor] (rys. E.60) pozwalają wskazać na stechiometrię 3:2 dla kompleksu octan-(*di-1,3*), gdy tymczasem dla układu maleinian-(*di-1,3*) dwie proste poprowadzone przez punkty wykresu przecinając się wyznaczają stechiometrię 1:1. Zakładając obecność w roztworze jeszcze jednego kompleksu maleinianu z receptorem *di-1,3* o stechiometrii 1:2, otrzymałam dobre dopasowanie krzywej teoretycznej do punktów doświadczalnych, związanych z zależnością absorbancji od stężenia anionu w roztworze. Skoro dla układu octan-(*di-1,3*) punkty na wykresach (rys. E.60) tworzą wyraźne przegięcia, w przeciwieństwie do wykresów dla układu maleinian-(*di-1,3*) o łagodnych załamaniach, to wskazuje to na tworzenie kompleksu octanowego, silniejszego od kompleksów z maleinianem. Ten fakt potwierdza dużo wyższa wartość stałej trwałości dla kompleksu octanowego (tab. E.7).

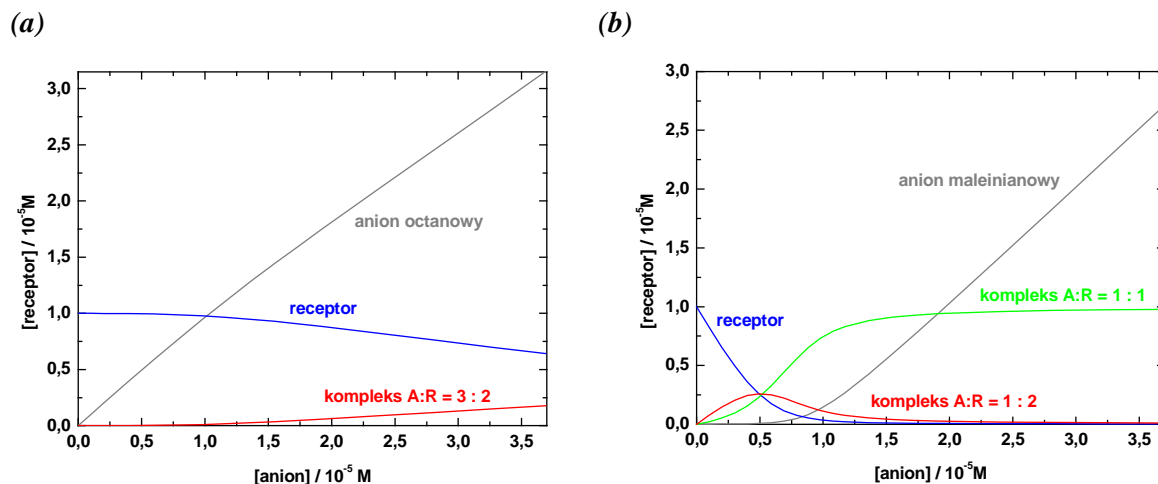


Rys. E.59. Wykresy zależności typu A-A dla układów: (a) octan-(*di-1,3*) oraz (b) maleinian-(*di-1,3*).



Rys. E.60. Wykresy zależności absorbancji od stosunku molowego: (a) [octan]:[*di-1,3*] oraz (b) [maleinian]:[*di-1,3*] dla długości fal 357, 345 i 277 nm.

Zmiany stężeń receptora *di-1,3* i anionów oraz przedziały stężeń, w których istnieją poszczególne kompleksy przedstawia *rys. E.61*.



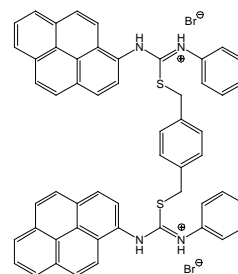
Rys. E.61. Zależność stężenia receptora *di-1,3* od stężenia anionu w układach:

(a) octan-(*di-1,3*) oraz (b) maleinian-(*di-1,3*).

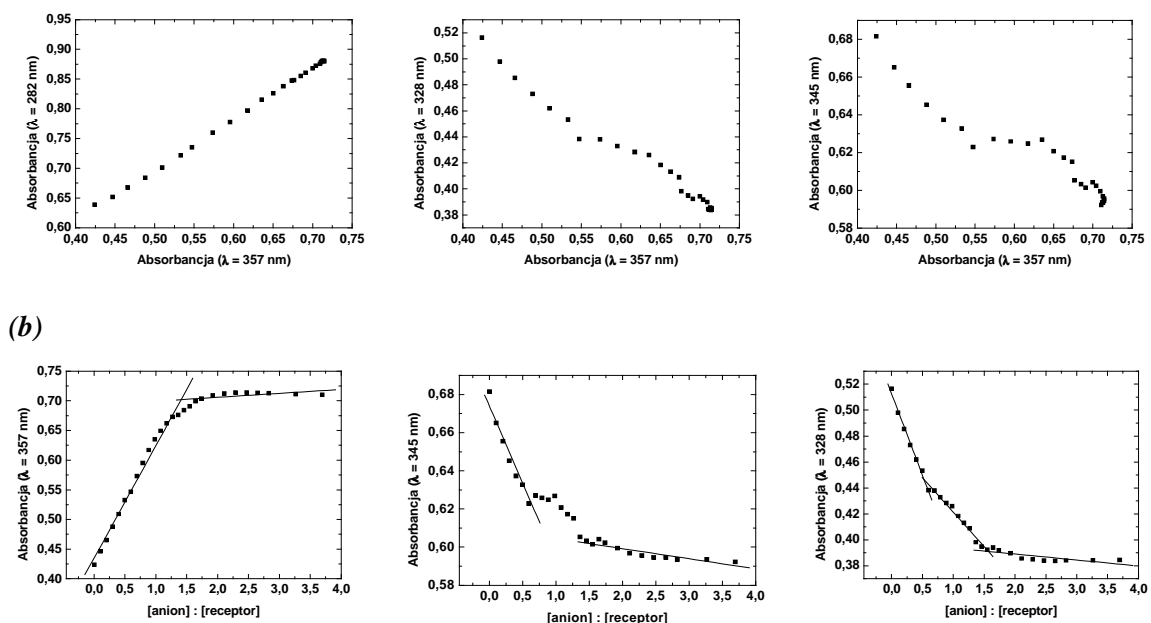
E.5.1.4. Miareczkowanie receptora *di-1,4*

Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego receptora *di-1,4* octanem następowały jedynie niewielkie zmiany w widmie absorpcji. To nie pozwoliło wykazać obecności kompleksu octan-(*di-1,4*) w roztworze.

Tymczasem w układzie maleinian-(*di-1,4*) powstają dwa kompleksy o stechiometrii 3:2 i 1:2 (*rys. E.62*). Kompleks o stechiometrii 3:2 posiada stosunkowo dużą stałą trwałości ($\log \beta \approx 18$). Niestety, stężenie obu tych kompleksów w roztworze jest bardzo małe (*rys. E.63*). Ponadto, na podstawie przeprowadzonych eksperymentów niemożliwe było precyzyjne wyznaczenie wartości poszczególnych stałych trwałości, stąd odchylenia standardowe obliczonych wartości są duże (*tab. E.7*).

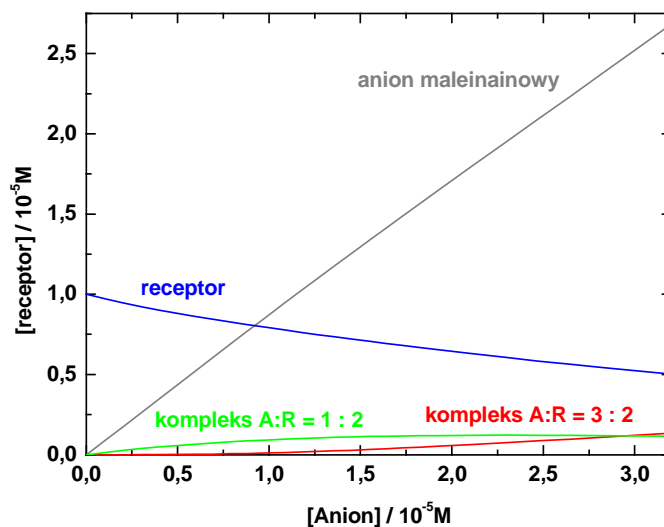


(a)



Rys. E.62. (a) Wykresy zależności A-A dla układu maleinian-(*di-1,4*).

(b) Zależność absorbancji od stosunku [maleinian]:[*di-1,4*] dla długości fal 357, 345 i 328 nm.



Rys. E.63. Wykres zależności stężenia receptora *di-1,4* od stężenia anionu maleinainowego.

Brak kompleksów receptora *di-1,4* z octanem oraz duże wartości stałych trwałości dla układów maleinian-(*di-1,4*) wskazują na to, że receptor ten może jakościowo selektywnie wykrywać aniony maleinainowe w acetonitrylu.

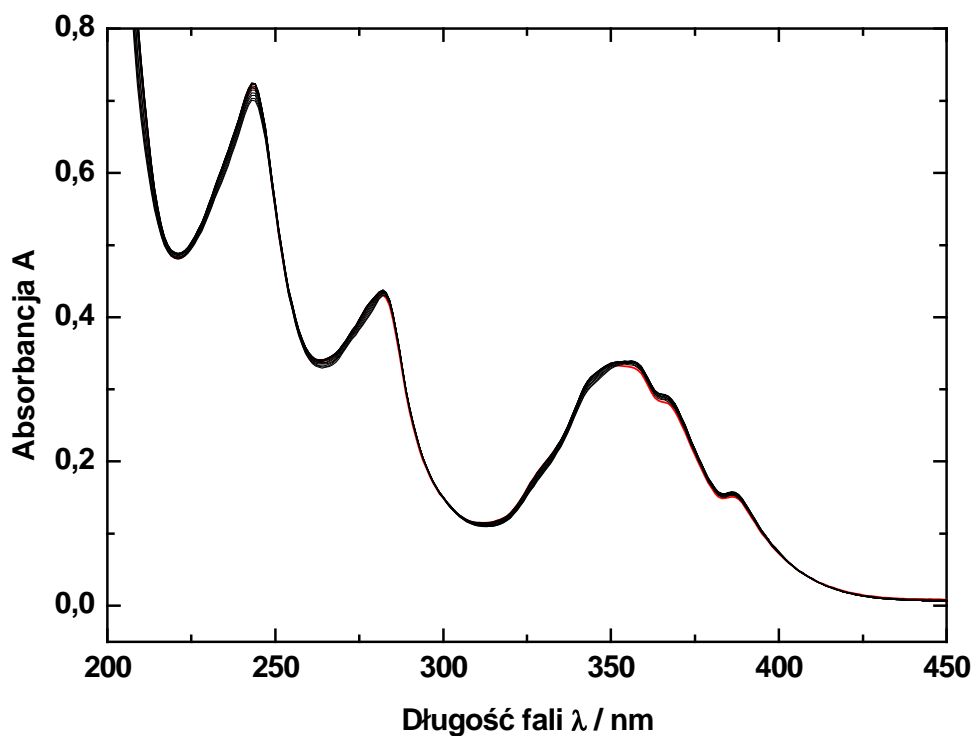
Podsumowując można stwierdzić, że zaproponowane pochodne pirenu z grupami tiouroniowymi są obiecującymi receptorami dla anionów mono- i dikarboksylianowych. Jednakże z przeprowadzonych ilościowych eksperymentów rozpoznania anionów octanowych i maleinianowych za pomocą tych receptorów w roztworach acetonitrylu wynika, że dla większości kompleksów *anion-receptor* uzyskano zbyt wysokie wartości stałych trwałości dla zastosowanej metody miareczkowania spektrofotometrycznego (*tab. E.7*), gdyż dla tej metody wartości $\log \beta$ nie powinny przekraczać 7. Z tego płynie wniosek, że bardziej wiarygodne wyniki można będzie otrzymać, gdy zmieni się rozpuszczalnik na taki, który byłby bardziej konkurencyjny od acetonitrylu w procesie tworzenia wiązań wodorowych z wybranymi anionami.

E.5.2. Miareczkowanie spektrofotometryczne w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/woda (1:1, v/v)

Aby zwiększyć konkurencyjność rozpuszczalnika w stosunku do anionu, a tym samym obniżyć zbyt wysokie stałe trwałości uzyskane dla kompleksów w acetonitrylu, do miareczkowania zastosowałam rozpuszczalnik mieszany acetonitryl z wodą w stosunku objętościowym 1:1.

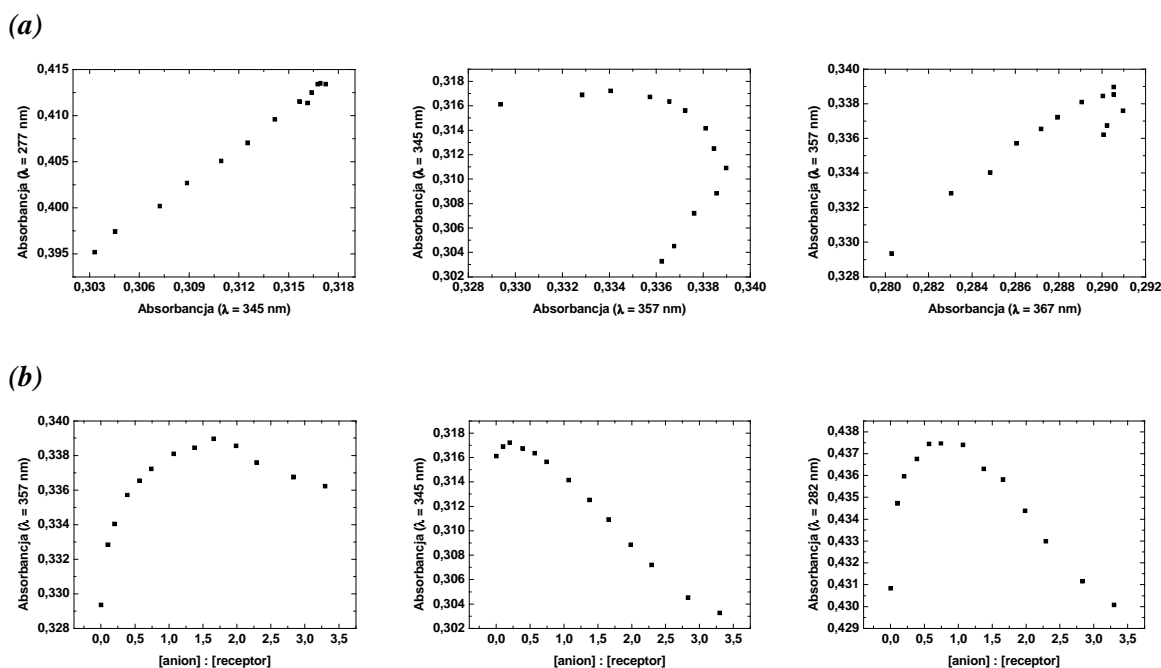
E.5.2.1. Miareczkowanie receptora di-1,3 anionami octanowymi

W trakcie miareczkowania obserwowałam jedynie nikłe zmiany intensywności pasm w widmie absorpcji (*rys. E.64*).



Rys. E.64. Widma UV-vis miareczkowania spektrofotometrycznego receptora *di-1,3* anionami octanowymi w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/woda (1:1, v/v).

Punkty na wykresach A-A i wykresach zależności absorbancji od stosunku [anion]:[receptor] wykonane na podstawie wyników miareczkowania układają się w sposób nie pozwalający na ich interpretację (rys. E.65). Jedyne co można stwierdzić – w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/woda (1:1, v/v) aniony octanowe nie ulegają kompleksowaniu z receptorem, a powodem tego jest zbyt duża konkurencyjność wody w tworzeniu wiązań wodorowych z receptorem, w porównaniu z anionem octanowym.



Rys. E.65. (a) Wykresy A-A dla układu octan-(*di-1,3*). (b) Wykresy zależności absorbancji od stosunku [octan]:[*di-1,3*] dla długości fal 357, 345 i 282 nm.

Ten rekonesansowy eksperyment z zastosowaniem rozpuszczalnika mieszanego acetonitryl/woda wykazał więc, że woda jest zbyt konkurencyjna w tworzeniu kompleksów z receptorem w porównaniu z anionami karboksylanowymi. Należy wobec tego przeprowadzić próbę z innym rozpuszczalnikiem mieszanym, gdzie oprócz acetonitrylu będzie rozpuszczalnik, którego molekuly będą tworzyły słabsze wiązania wodorowe z molekułami receptora niż woda. Z takim rozpuszczalnikiem przeprowadzono doświadczenie opisane niżej.

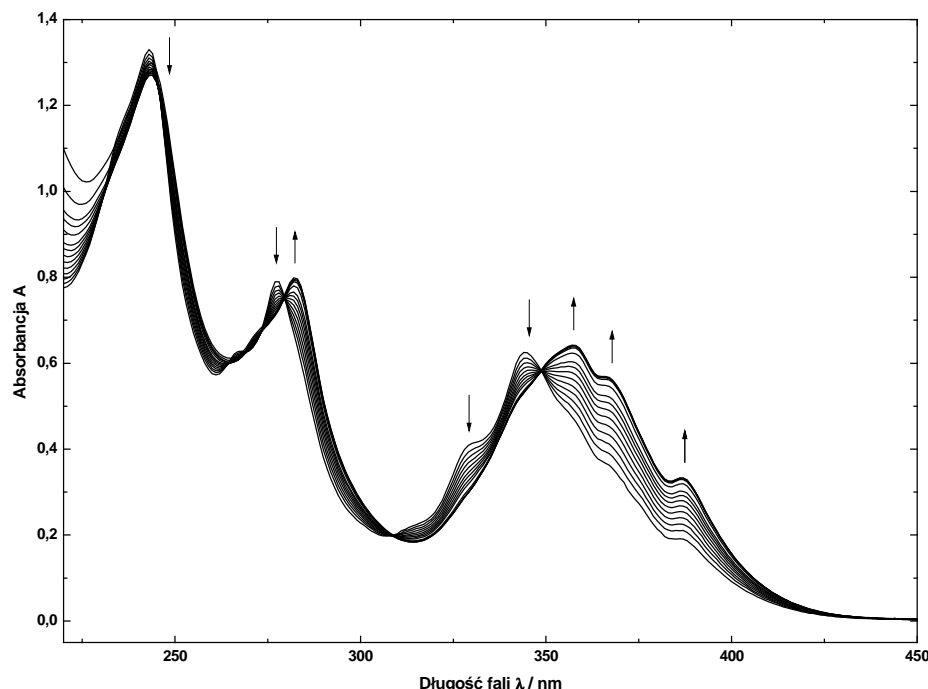
E.5.3. Miareczkowania spektrofotometryczne w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/metanol (1:1, v/v)

W celu osłabienia wiązania wodorowego molekuł rozpuszczalnika z badanymi receptorami, wyeliminowałam wodę na rzecz mniej polarnego metanolu. Zastosowałam mieszaną rozpuszczalnik acetonitryl/metanol z obu składnikami w stosunku objętościowym 1:1. Następnie, aby sformułować prawidłowe wnioski dotyczące stechiometrii i selektywności zbadalam tym razem dwa aniony dikarboksylanowe.

Dodałam anion bursztynianowy, który nie posiada usztywnionej struktury z powodu podwójnego wiązania, w odróżnieniu od już poprzednio użytego anionu maleinianowego.

Podczas miareczkowania w widmie UV-vis obserwowałam podobne zmiany jak w przypadku miareczkowania w acetonitrylu (patrz podrozdz. E.5.1). Maksima pasm absorpcyjnych i punkty izobestyczne położone były przy tych samych długościach fal (rys. E.66).

Wyjątek stanowił receptor *mono*, dla którego widmo absorpcji już przed miareczkowaniem wyglądało, jak po skompleksowaniu anionów, a w trakcie miareczkowania, poza nieznacznym wzrostem intensywności pasm w początkowym etapie, nie następowały już żadne zmiany. Świadczyłoby to, że wszystkie miejsca koordynacyjne receptora *mono* zostały obsadzone przez metanol, a utworzony dzięki wiązaniu wodorowemu kompleks metanol-*mono* był zbyt silny, aby mogło nastąpić skompleksowanie anionu. Wniosek z tego taki, że w użyтым rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/metanol, receptor *mono* nie tworzy kompleksów z żadnym z badanych anionów.

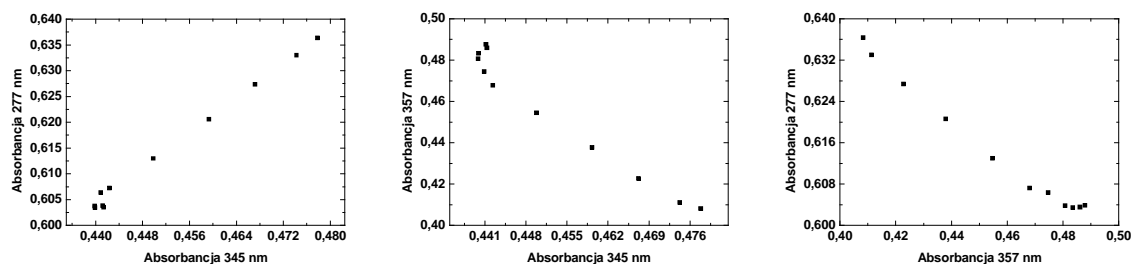


Rys. E.66. Widma UV-vis miareczkowania spektrofotometrycznego badanych receptorów anionami octanowymi, bursztynianowymi albo maleinianowymi w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/metanol (1:1, v/v).

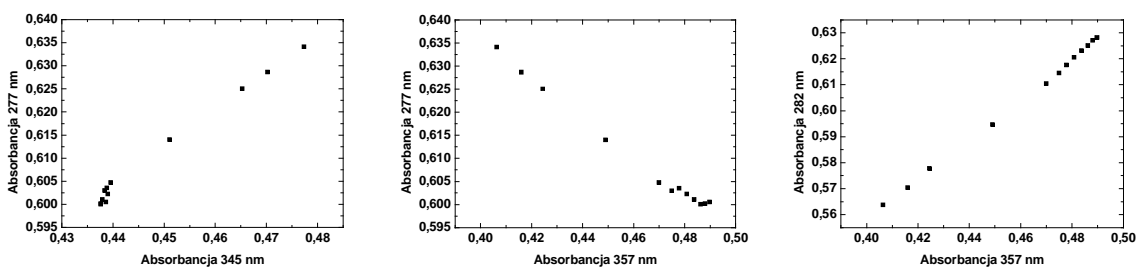
E.5.3.1. Miareczkowania receptora *di-1,2*

Z wykresów A-A (rys. E.67) widać, że receptor *di-1,2* tworzy ze wszystkimi badanymi anionami po dwa rodzaje kompleksów.

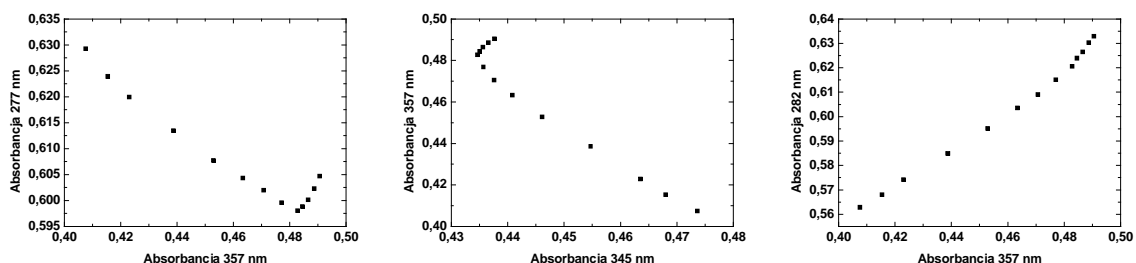
(a)



(b)



(c)

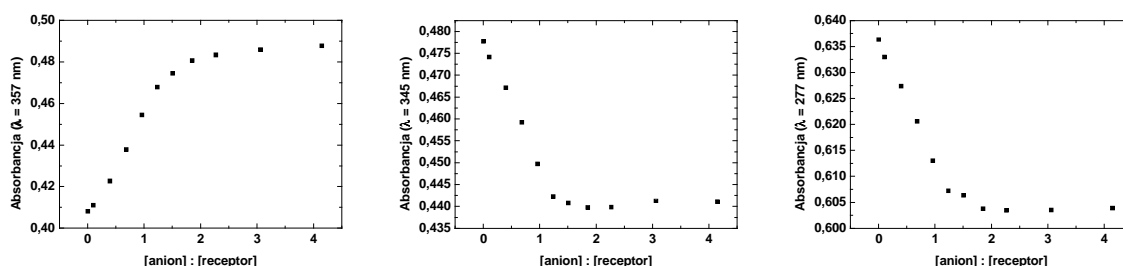


Rys. E.67. Wykresy A-A dla układów: (a) octan-(*di-1,2*), (b) bursztynian-(*di-1,2*) oraz (c) maleinian-(*di-1,2*).

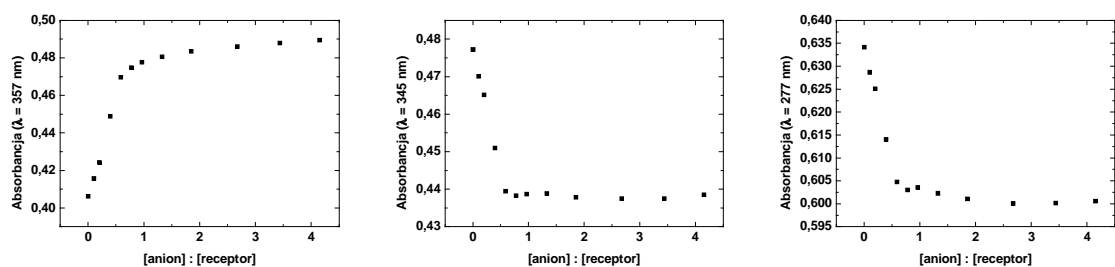
W przypadku układu octan-(*di-1,2*), na podstawie wykresów zależności absorbancji od stosunku [anion]:[receptor] [rys. E.68(a)], nie można jednoznacznie określić stechiometrii tworzonych kompleksów. Jednak przy założonej stechiometrii [anion]:[receptor] równej 1:1 albo 2:1 uzyskałam za pomocą programu SPECFIT dobre dopasowanie krzywej teoretycznej do punktów doświadczalnych wykresu zależności absorbancji od stężenia anionu.

Z wykresów zależności absorbancji od stosunku [anion]:[receptor] [rys. E.68(b) i (c)] w miareczkowanych roztworach można spodziewać się obecności kompleksów o stechiometrii 1:1 dla układu maleinian-(*di-1,2*) albo 1:2 z bursztynianem. Dzięki analizom wykonanym przy pomocy programu SPECFIT wyznaczyłam najbardziej prawdopodobną stechiometrię i odpowiadające jej wartości stałych trwałości. I tak, anion (A) bursztynianowy tworzy z omawianym receptorem (R) kompleksy typu AR i AR₂, natomiast dla układu maleinian-(*di-1,2*) występują kompleksy AR i A₃R.

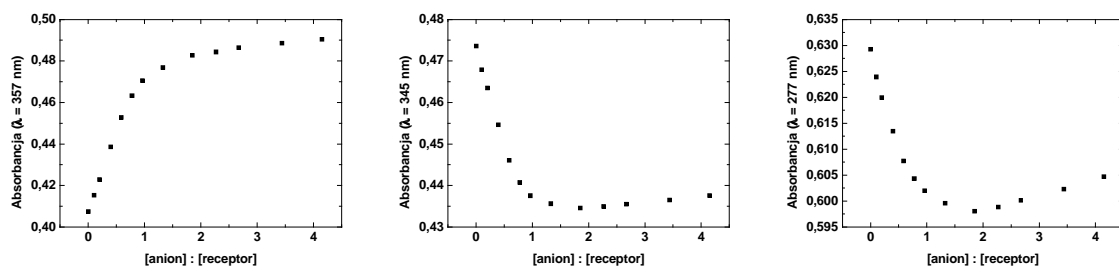
(a)



(b)



(c)



Rys. E.68. Wykresy zależności absorbancji od stosunku: (a) [octan]:[*di-1,2*], (b) [bursztynian]:[*di-1,2*] oraz (c) [maleinian]:[*di-1,2*] dla długości fal 357, 345 i 277 nm.

W *tab. E.8* zestawione zostały stałe trwałości poszczególnych kompleksów *anion-receptor* o wyznaczonej stechiometrii, obliczone przy użyciu programu SPECFIT. Jak widać, wartości $\log \beta$ obarczone są niewielkim błędem eksperymentalnym.

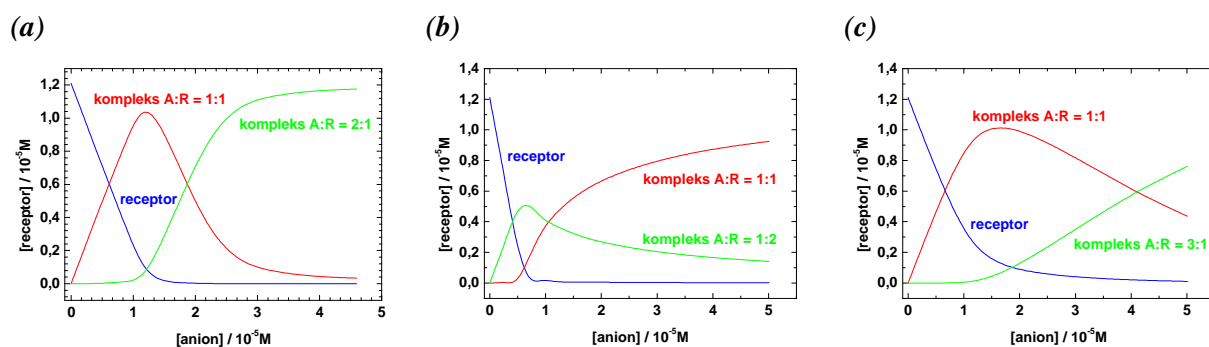
Tab. E.8. Stechiometria i stałe trwałości układów *anion-receptor* w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/metanol (1:1, v/v), wyznaczone przy użyciu programu SPECFIT.

Receptor	Anion	Stechiometria kompleksu [anion]:[receptor]	Stała trwałości $\log \beta$
<i>mono</i>	octan, bursztynian, maleinian	-	-
<i>di-1,2</i>	octan	1:1	$8,09 \pm 0,58$
		2:1	$14,46 \pm 0,67$
	bursztynian	1:1 1:2	$7,16 \pm 0,47$ $13,98 \pm 0,67$
	maleinian	1:1 3:1	$6,31 \pm 0,16$ $16,04 \pm 0,21$
<i>di-1,3</i>	octan	1:1 3:2	$5,94 \pm 0,34$ $25,35 \pm 0,27$
		bursztynian	1:1 1:2
	maleinian	1:1 2:1	$6,25 \pm 0,12$ $10,98 \pm 0,27$
<i>di-1,4</i>	octan	3:2	$22,39 \pm 0,18$
	bursztynian	1:1 1:2	$8,87 \pm 0,86$ $14,53 \pm 0,95$
		maleinian	1:1 2:1

Jak już wspomniałam wyżej, aniony octanowe tworzą z receptorem *di-1,2* kompleksy typu AR i A₂R, których stałe trwałości wyznaczone zostały z dobrą dokładnością (patrz *tab. E.8*). Udział tych kompleksów w roztworze w poszczególnych etapach miareczkowania jest różny [*rys. E.69(a)*]. Na początku przeważa kompleks AR, po przekroczeniu stosunku stężeń [anion]:[receptor] = 1 jego stężenie w roztworze gwałtownie maleje, rośnie natomiast stężenie kompleksu A₂R.

Dla obu dianionów kompleks o stechiometrii AR ma przeważający udział w roztworze [*rys. E.69(b)* i *(c)*]. Jednak dla maleinianu, po przekroczeniu trzykrotnego nadmiaru stężenia anionu w stosunku do receptora, zwiększa się stężenie kompleksu A₃R

kosztem AR. Większą stabilność kompleksu 1:1, a tym samym wyższą wartość stałej trwałości stwierdzono dla układu bursztynian-(*di-1,2*). Powodem tego jest struktura anionu bursztynianowego bez usztywniającego wiązania podwójnego, ułatwiająca jego dopasowanie do molekuly receptora.



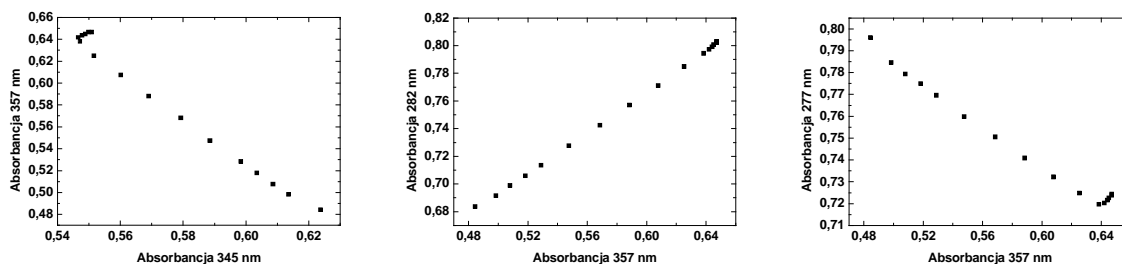
Rys. E.69. Wykresy zależności stężenia receptora *di-1,2* od stężenia anionów:

(a) octanowego, (b) bursztynianowego oraz (c) maleinianowego.

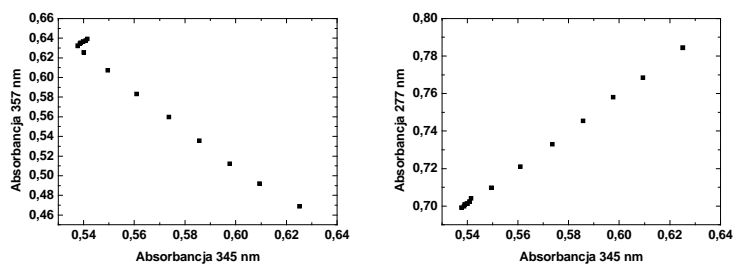
E.5.3.2. Miareczkowania receptora *di-1,3*

Badany receptor tworzy z octanem, bursztynianem i maleinianem po dwa typy kompleksów (*rys. E.70*).

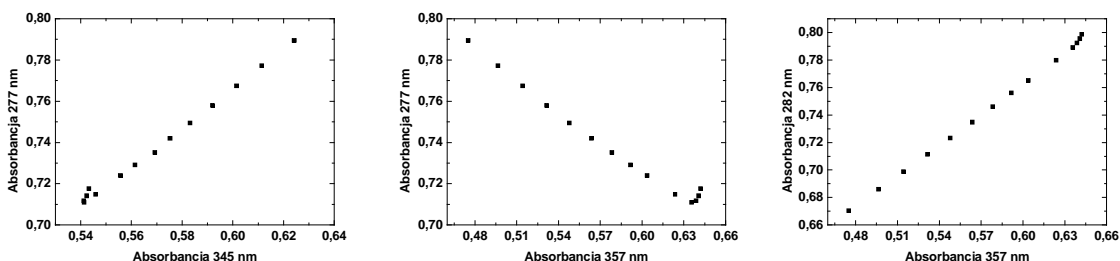
(a)



(b)



(c)



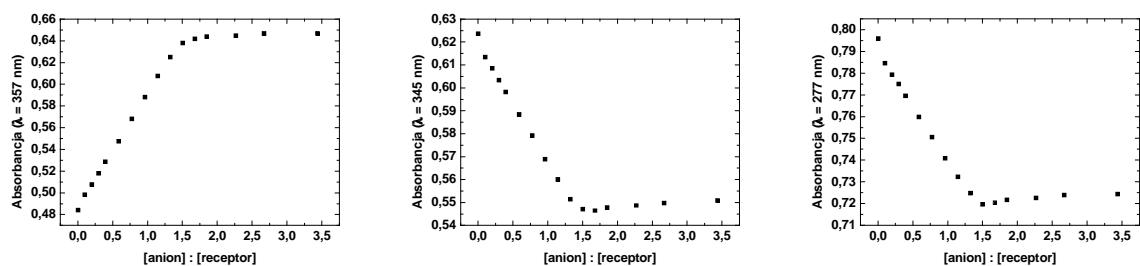
Rys. E.70. Wykresy A-A dla układów:

(a) octan-(*di-1,3*), (b) bursztynian-(*di-1,3*) oraz (c) maleinian-(*di-1,3*).

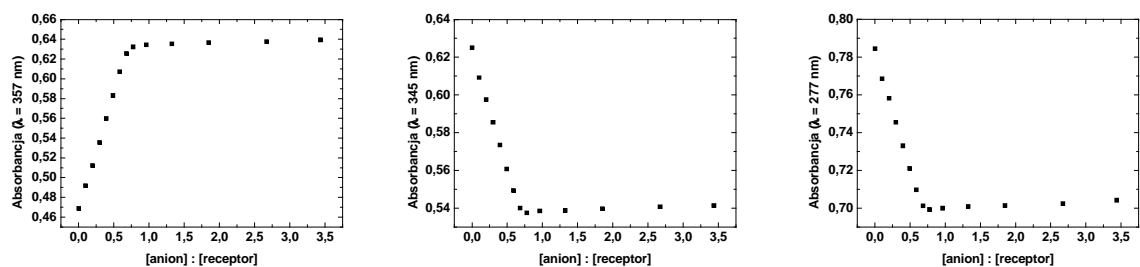
Z wykresów zależności absorbancji od stosunku [octan]:[*di-1,3*] [*rys. E.71(a)*] sądzić można o obecności silnego kompleksu 3:2 w miareczkowanym roztworze, dla którego wyznaczone $\log \beta$ przyjmuje bardzo wysoką wartość obarczoną niewielkim błędem eksperymentalnym (*tab. E.8*). Na podstawie wykresów z *rys. E.71(b)* i (c) i analiz przy pomocy programu SPECFIT, ustaliłam obecność kompleksów AR i AR₂ dla układu bursztynian-(*di-1,3*), oraz kompleksów AR i A₂R dla maleinianu z tym samym receptorem.

Ostrzejsze załamanie krzywej dla bursztynianu w porównaniu z maleinianem [por. *rys. E.71(b)* i *(c)*] świadczy o większej trwałości tworzonego kompleksu AR, co potwierdza wyższa wartość stałej trwałości kompleksu 1:1 bursztynianu z *di-1,2* (*tab. E.8*).

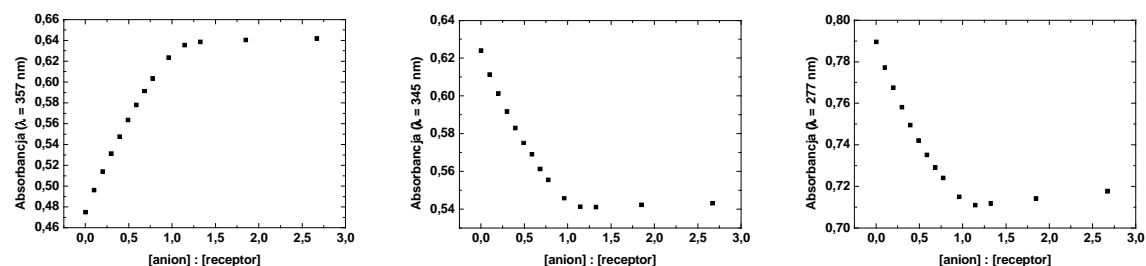
(a)



(b)



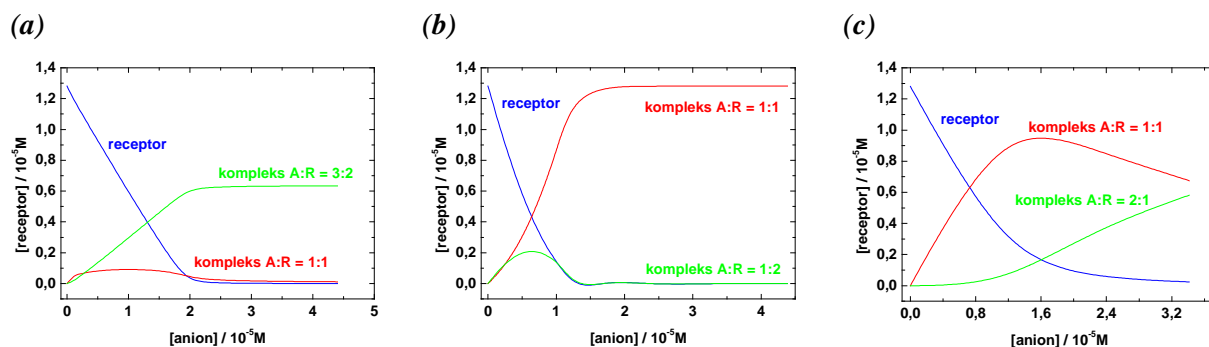
(c)



Rys. E.71. Wykresy zależności absorbancji od stosunku: (a) [octan]:[*di-1,3*], (b) [bursztynian]:[*di-1,3*] oraz (c) [maleinian]:[*di-1,3*] dla długości fal 357, 345 i 277 nm.

Poza kompleksem A_3R_2 , octan tworzy z badanym receptorem kompleks AR, jednak jego udział w roztworze miareczkowym [*rys. E.72(a)*] i stała trwałości są niewielkie. Udział kompleksu AR z bursztynianem w roztworze miareczkowym jest przeważający, a po przekroczeniu stosunku molowego [anion]:[receptor] = 1 stężenie tego kompleksu w roztworze utrzymuje się na stałym poziomie [*rys. E.72(b)*]. Mimo mniej trwałych kompleksów tworzonych przez receptor *di-1,3* z maleinianem, wartości $\log \beta$ zostały dla

nich wyznaczone ze znacznie mniejszym odchyleniem standardowym, niż ma to miejsce dla obu typów kompleksów w układzie bursztynian-receptor (*tab. E.8*).

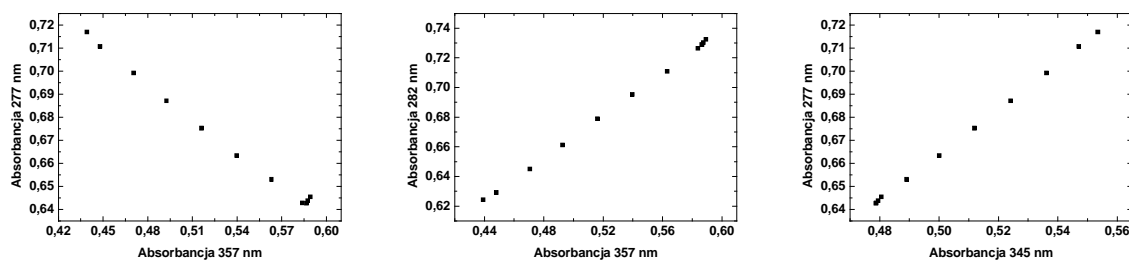


Rys. E.72. Wykresy zależności stężenia receptora *di-1,3* od stężenia anionów: (a) octanowego, (b) bursztynianowego oraz (c) maleinianowego.

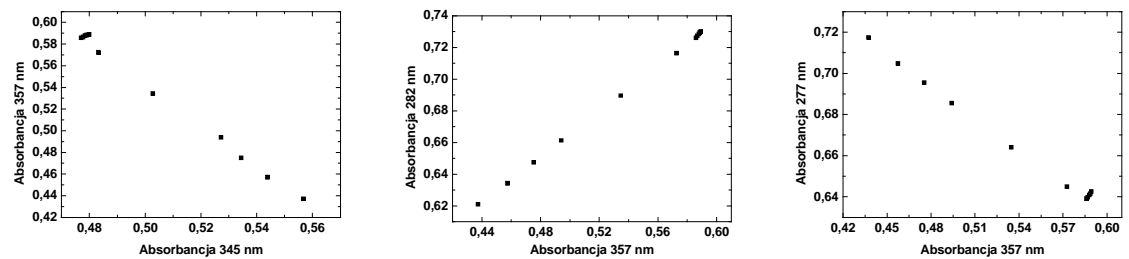
E.5.3.3. Miareczkowania receptora *di-1,4*

Na podstawie wykresów A-A i wykresów zależności absorbancji od stosunku $[\text{anion}]:[\text{receptor}]$ [*rys. E.73(a)* i *E.74(a)*], nie można było jednoznacznie ustalić stechiometrii kompleksów receptora *di-1,4* z anionem octanowym. Analiza z udziałem programu SPECFIT wykazała obecność w miareczkowanym roztworze tylko jednego rodzaju kompleksu, a mianowicie A_3R_2 , w odróżnieniu od poprzednio omawianych receptorów, z których każdy tworzył kompleks 1:1. Przyczyną tego jest prawdopodobnie na tyle duża odległość między grupami tiouroniowymi w pozycji *para*, że niemożliwe jest utworzenie tego ostatniego kompleksu. Wspomniany wyżej kompleks octanowy A_3R_2 z *di-1,4*, podobnie jak kompleks octanowy z *di-1,3*, posiada bardzo dużą stałą trwałości (*tab. E.8*).

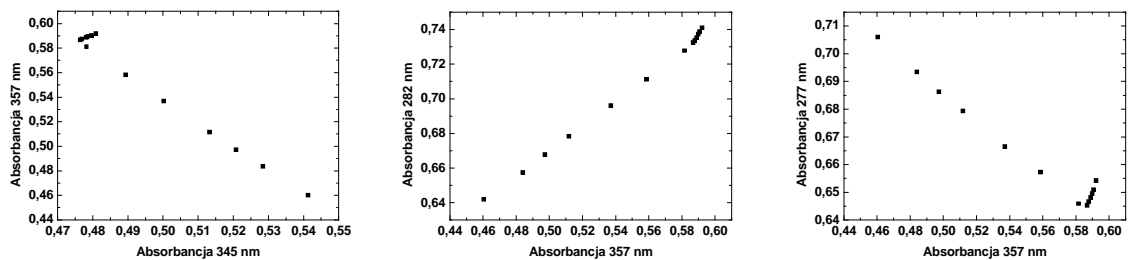
(a)



(b)



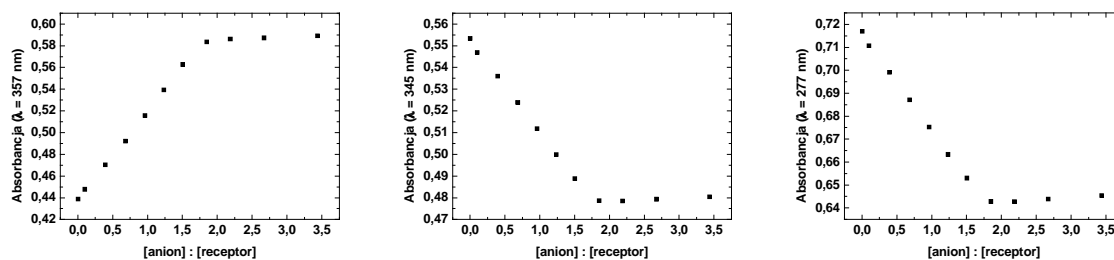
(c)



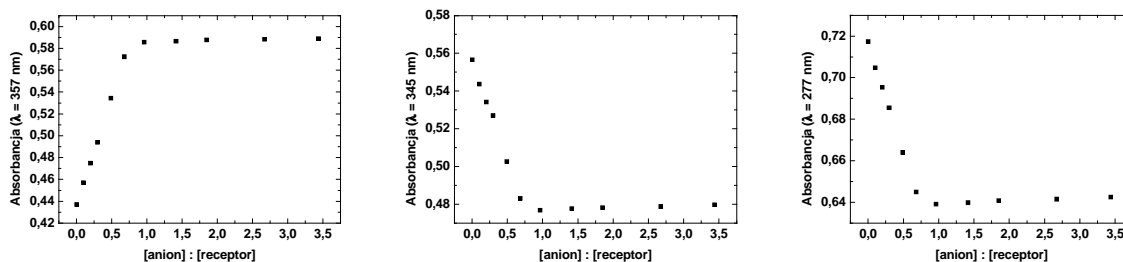
Rys. E.73. Wykresy zależności A-A dla układów:

(a) octan-(*di-1,4*), (b) bursztynian-(*di-1,4*) oraz (c) maleinian-(*di-1,4*).

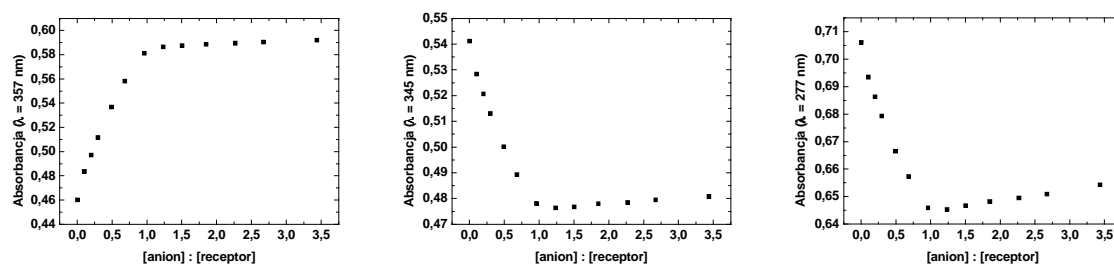
(a)



(b)



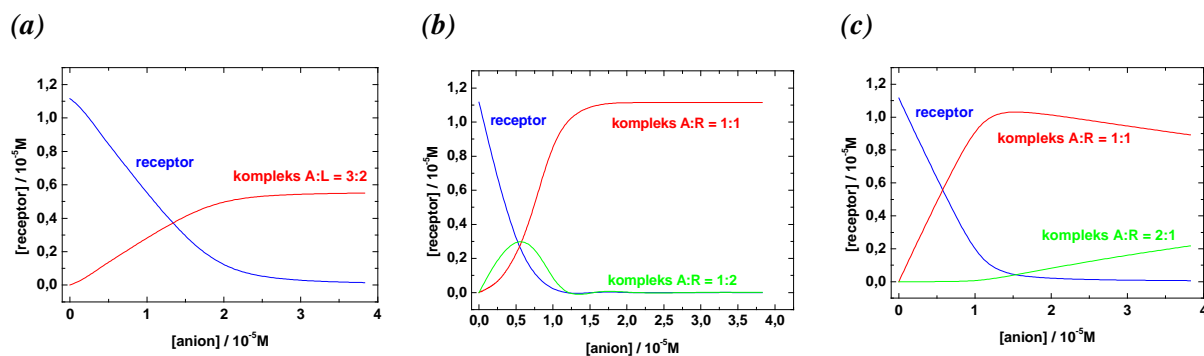
(c)



Rys. E.74. Wykresy zależności absorbancji od stosunku: (a) [octan]:[*di-1,4*], (b) [bursztynian]:[*di-1,4*] oraz (c) [maleinian]:[*di-1,4*] dla długości fal 357, 345 i 277 nm.

Jak dla poprzednio omawianych receptorów, również *di-1,4* tworzy z dianionami (bursztynianem i maleinianem) kompleksy typu AR, których stężenie przeważa nad kompleksami wyższych rzędów A_mR_n w przedziale miareczkowania (rys. E.75). Podczas gdy maleinian tworzy kompleksy A_mR_n , gdzie $m > n$, to dla bursztynianu, odwrotnie, kompleksy charakteryzują się $m < n$.

W trakcie miareczkowania bursztynianem i maleinianem, receptor *di-1,4* tworzy z tymi anionami kompleksy o takiej samej stechiometrii, jak receptor *di-1,3*. Podczas gdy dla układu bursztynian-(*di-1,4*) powstają kompleksy AR i AR_2 , to dla układu maleinian-(*di-1,4*) - AR oraz A_2R . Co więcej, kompleksy 1:1 receptora *di-1,4* z dianionami charakteryzują się dużymi wartościami stałych trwałości, porównywalnymi odpowiednio z tymi dla *di-1,3* (tab. E.8).



Rys. E.75. Wykresy zależności stężenia receptora *di-1,4* od stężenia anionów:

(a) octanowego, (b) bursztynianowego oraz (c) maleinianowego.

W podsumowaniu można stwierdzić, że spośród wybranych anionów wiążących się z receptorami od *di-1,2* do *di-1,4*, jedynie maleinian tworzy kompleksy o wysoce wiarygodnych wartościach $\log \beta$ i stosunkowo małym odchyleniu standardowym. Oczywiście, najbardziej sprzyjająca selektywności jest sytuacja, kiedy stałe trwałości kompleksów anion-receptor różnią się znacznie (w szczególności, gdy przedziały ufnosci nie zachodzą na siebie). Z tego punktu widzenia można stwierdzić, że receptor *di-1,4* spełnia oczekiwania, zwłaszcza dla anionu maleinianowego.

F. WNIOSKI

F.1. Nośniki krzemionkowe

1. Mezoporowata krzemionka MCM-48, w porównaniu z MCM-41 stanowi lepszy nośnik dla materiałów rozpoznawczych, ze względu na trójwymiarową strukturę kanałów i większą hydrofilowość powierzchni. Dzięki tym cechom MCM-48 znacznie łatwiej ulega reakcjom szczepienia i kotwiczenia.
2. Ekstrakcja, jako jedna z metod oczyszczania krzemionki, nie usuwa całkowicie molekuł surfaktanta z porów. Czyni to kalcynacja, zmniejszając jednocześnie koncentrację grup silanolowych na powierzchni, co powoduje, że tak traktowana krzemionka ulega hydrofobizacji. Mimo tego obie krzemionki *MCM-48_(e)* i *MCM-48_(k)* (oczyszczone z surfaktanta na dwa sposoby) stanowią potencjalnie dobrej jakości nośniki dla materiałów rozpoznawczych.
3. Technika termogravimetryczna sprzężona ze spektroskopią IR (TG-FTIR) i spektrometrią mas (TG-MS) oraz analiza elementarna wskazują na skuteczność reakcji szczepienia organicznych grup funkcyjnych, a z kolei widma fluorescencyjne sugerują rzeczywiste kotwiczenie fluorojonoforów na modyfikowanych powierzchniach kserożelu krzemionkowego *SIL* oraz mezoporowatych krzemionek *MCM-48_(k)* i *MCM-48_(e)*.

F.2. Fluorescencyjne materiały rozpoznawcze dla jonów miedzi(II) lub ołowiu(II) w roztworach wodnych

1. Spreparowane materiały wykazały cechy elementów rozpoznawczych dla jonów Cu^{2+} . W skład tych elementów wchodziły fluorojonofory w postaci pochodnych: obu pirenowych (*Pir1* i *Pir2*), fenyłowej (*PhNH₂*) i chinolinowej (*ChinNH₂*), których molekuły były zakotwiczone kowalencyjnie na powierzchni mezoporowatych krzemionek *MCM-41_(e)* i *MCM-48_(e)* modyfikowanych za pomocą APTMS albo GLYMO.
2. Spośród badanych materiałów rozpoznawczych, szczególnie przydatne okazały się *MCM-48_(e)-APTMS-Pir1* oraz *MCM-48_(e)-APTMS-Pir2*. Można je zaproponować jako dobre elementy fluorescencyjnego sensora chemicznego do analizy jonów Cu^{2+} w roztworach wodnych, ze względu na:
 - a) dużą czułość i selektywność,

- b) zapewnienie ilościowego oznaczania jonów Cu^{2+} ,
 - c) możliwość kilkukrotnej regeneracji,
 - d) znaczną odporność na fotodegradację pod wpływem promieniowania UV.
3. Materiał tak prosty jak *SIL-APTMS* okazał się doskonałym elementem rozpoznawczym dla jonów Pb^{2+} w roztworze wodnym (gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 236 \text{ nm}$). Wykrywa on także jony Cu^{2+} , ale tylko w obecności jonów Pb^{2+} . W związku z tym działa jak bramka logiczna ZAKAZ.

Zalety tego materiału to:

- a) nieskomplikowana synteza,
 - b) duża czułość i selektywność,
 - c) możliwość ilościowego oznaczania jonów Pb^{2+} ,
 - d) zdolność kilkukrotnej regeneracji,
 - e) odporność na fotodegradację w wyniku naświetlania promieniowaniem UV.
4. Po modyfikacji materiału *SIL-APTMS* za pomocą surfaktanta CTAB i *ask* w środowisku zasadowym, zwiększa się koncentracja defektów na powierzchni krzemionki, przez co materiał zyskuje dodatkowe pasmo w widmie emisji (dla $\lambda_{\text{wzb}} = 335 \text{ nm}$). Dzięki temu materiał *SIL-APTMS-CTAB/ask* może selektywnie rozpoznawać zarówno kationy Pb^{2+} , jak i Cu^{2+} w zależności od zastosowanej do pomiaru luminescencji długości fali wzbudzenia (odpowiednio, 236 i 335 nm). W odpowiednich przedziałach stężeń jony Pb^{2+} i Cu^{2+} można również oznaczać ilościowo.

Bardzo interesującym zjawiskiem dla tak zmodyfikowanego materiału jest stopniowy wzrost intensywności pasma w widmie emisji z czasem, gdy $\lambda_{\text{wzb}} = 335 \text{ nm}$. Efekt ten może być spowodowany długotrwałym działaniem *ask* na powierzchnię krzemionki, przez co powstają dodatkowe defekty odpowiedzialne za pojawienie się nowych pasm refleksyjnych, wzbudzenia, a przede wszystkim - intensywnej emisji.

5. Proponuję nową koncepcję selektywnego wykrywania kationów Pb^{2+} i Cu^{2+} za pomocą bramki logicznej dla stałego materiału rozpoznawczego *SIL-APTMS-CTAB/ask*. Obserwowane charakterystyczne zmiany intensywności emisji: WŁĄCZENIE dla Pb^{2+} i WYŁĄCZENIE dla Cu^{2+} pozwalają na konstrukcję kombinatorycznego obwodu logicznego na poziomie molekularnym.
6. Materiał *MCM-48_(k)-APTMS-Pir2* (i podobnie z *Pir1*) wykazuje jedynie szczątkową intensywność emisji fluorjonofora *Pir*. Niewielkie stężenie molekuł

fluorojonofora w materiale wynika ze znacznej hydrofobowości nośnika, co nie pozwala na większą koncentrację grup aminopropylowych na jego powierzchni, na których można zakotwiczyć ten fluorojonofor. Natomiast dzięki działaniu *CTAB/ask*, materiały *MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask-Pir2* (albo *Pir1*) zyskują bardzo dużą intensywność fluorescencji grupy pirenowej. Proponuję, by takie zjawisko wyjaśnić za pomocą adsolubilizacji pochodnej *Pir* w agregacie micelarnym złożonym z surfaktanta CTAB, na powierzchni krzemionki. Niestety, materiał ten nie może być elementem rozpoznawczym, bowiem nie wykazuje selektywności w stosunku do żadnego z badanych jonów metali, prawdopodobnie z powodu zablokowania atomów donorowych grup receptorowych w agregacie micelarnym.

F.3. Rozpoznanie anionów karboksylanowych w roztworze

1. Za pomocą miareczkowania spektrofotometrycznego w różnych rozpuszczalnikach badałam zdolności rozpoznania wybranych anionów karboksylanowych (octanowego, bursztynianowego i maleinianowego) przez receptory izotiouroniowe z grupami pirenowymi, oznaczone: *mono*, *di-1,2*, *di-1,3* oraz *di1,4*.
2. Uzyskane wyniki miareczkowania pozwoliły wyznaczyć stechiometrię i wartości logarytmów stałych trwałości kompleksów *anion-receptor*.
3. W przypadku miareczkowań w roztworze acetonitrylu otrzymano zbyt wysokie, a więc mało wiarygodne, wartości $\log \beta$ kompleksów (w większości przypadków $\log \beta > 7$). Z kolei w rozpuszczalniku mieszanym acetonitryl/woda (1:1, v/v) woda stanowiła zbyt silną konkurencję w stosunku do anionów w tworzeniu wiązań wodorowych z molekułami receptora.
4. Najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do przeprowadzanych eksperymentów okazała się mieszanina acetonitryl/metanol (1:1, v/v). Jedyne receptor *mono* nie tworzył w środowisku tego rozpuszczalnika kompleksów z badanymi anionami. Powodem była większa zdolność molekuł metanolu, niż anionów do koordynowania z tym receptorem za pomocą wiązań wodorowych.
5. Najbardziej wiarygodne wartości $\log \beta$ (z małym odchyleniem standardowym) uzyskano dla kompleksów receptorów z maleinianem. Na szczególną uwagę zasługuje receptor *di1,4*, który spełnia warunki selektywnego rozpoznania anionów maleinianowych w roztworze.

G. PERSPEKTYWY BADAWCZE

Po zakończeniu pracy, na pewnym etapie badań pozostało jeszcze kilka problemów, które wymagają dalszych eksperymentów. Wśród zadań do wykonania są następujące:

1. Sprawdzenie analityczne fluorescencyjnych materiałów rozpoznawczych w postaci cienkich warstw preparowanych na powierzchni światłowodu.
2. Sprawdzenie hipotezy, że *ask* w obecności surfaktanta CTAB, działając na modyfikowaną krzemionkę *SIL-APTMS* tworzy defekty na powierzchni tej krzemionki. Wyjaśniłoby to dlaczego po wzbudzeniu promieniowaniem 335 nm, w wyniku przejścia od tych stanów defektowych do stanu podstawowego uzyskujemy intensywną emisję w postaci pasma w pozycji 393 nm.
3. Na badania eksperymentalne oczekuje hipoteza, dotycząca wyjaśnienia wzrostu intensywności fluorescencji *MCM-48_(k)-APTMS-CTAB/ask-Pir1* (albo *Pir2*), zakładająca adsorbilizację molekuł fluorojonofora *Pir* w agregacie micelarnym surfaktanta CTAB. Do wyjaśnienia pozostaje jeszcze rola *ask* i ewentualnie grup aminopropylowych w tym zjawisku.
4. Ustalenie, czy badane chromojonofory (z grupy pochodnych pirenu) działają również selektywnie w przypadku innych mono- i dikarboksylianów.

LITERATURA CYTOWANA

- [1] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, „*Sol-Gel Materials. Chemistry and Applications*“, Taylor&Francis, London 2001.
- [2] A.J. Vega, G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 111 (1989) 153.
- [3] M.E. Davis, C.-Y. Chen, S.L. Burkett, R.F. Lobo, w: *Better Ceramics Through Chemistry VI*, MRS Symp. Proc. Vol. 346, str. 831, Pittsburgh, PA, 1994.
- [4] A. Bonnier, E. Schüth, Q. Ho, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, D.G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Fizouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299.
- [5] M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 7941.
- [6] S.J. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Smith, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
- [7] Q. Ho, D. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Singer, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, D.G. Stucky, *Nature* 368 (1994) 317.
- [8] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [9] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3216.
- [10] A.S.M. Chong, X.S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 12650.
- [11] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R.A. Schoonheydt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 51 (2002) 91.
- [12] R.C. Chambers, W.E. Jones, Y. Haruvy, S.E. Weber, M.A. Fox, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 1481.
- [13] M.J. van Bojmel, T.M.N. Bernards, A.H. Boonstra, *J. Non-Cryst. Solids*, 128 (1991) 231.
- [14] Z. Hang, Y. Tanigami, R. Terai, H. Wakabayashi, *J. Non-Cryst. Solids*, 189 (1995) 212.
- [15] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimm, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4889.
- [16] G. Engelhardt, D. Michel, „*High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*“, Wiley New York, 1987.
- [17] D.L. Wood, E.M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, 107 (1989) 199.
- [18] D. Niznanski, J.L. Rehspringer, *J. Non-Cryst. Solids*, 180 (1995) 191.
- [19] M. Schramm-Marth, K.L. Walther, A. Wokaun, B.E. Handy, A. Bakier, *J. Non-Cryst. Solids*, 143 (1992) 93.
- [20] M. Ocana, F. Fornes, C.J. Serna, *J. Non-Cryst. Solids*, 107 (1989) 187.
- [21] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [22] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1972.

- [23] A. Guinier, G. Fournet, „*Small Angle X-ray Scattering*“, Wiley, London 1955.
- [24] D.W. Schaefer, K.D. Keefer w: „*Better Ceramics Through Chemistry*“, edyt. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, str. 1-14, Elsevier North Holland, New York 1984.
- [25] J.E. Martin, A.J. Hurd, *J. Appl. Cryst.*, 20 (1987) 61.
- [26] D. Levy, L. Esquivas, *Adv. Mater.*, 7 (1995) 120.
- [27] S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 3 (1994) 69.
- [28] M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kanbe, A. Kochi, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 479.
- [29] M. Tarasevich, *Ceram. Bull.*, 63 (1983) 500.
- [30] J. Zarzycki, *Heterogen. Chem. Rev.*, 1 (1994).
- [31] C. Bagnall, J. Zarzycki, w: *Sol-Gel Optics-I*, ed. J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, SPIE Proc. 1738 (1990).
- [32] D. Levy, D. Avnir, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 57 (1991) 41.
- [33] T. Tani, H. Namikawa, K. Arai, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 3559.
- [34] D. Levy, S. Einhorn, D. Avnir, *J. Non-Cryst. Solids*, 113 (1989) 137.
- [35] D.R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 465.
- [36] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5956.
- [37] R. Gvishi, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 128 (1991) 69.
- [38] Z. Brzózka, W. Wróblewski, „*Sensory chemiczne*“ Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999, str. 7.
- [39] P.C.A. Jerónimo, A.N. Araújo, M.C.B.S.M. Montenegro, *Talanta* 72 (2007) 13-27.
- [40] C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 400.
- [41] L. Basabe-Desmonts, D.N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 993.
- [42] L. Prodi, *New J. Chem.*, 29 (2005) 20.
- [43] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 75.
- [44] R. Krämer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 772.
- [45] K.A. Mitchell, R.G. Brown, D. Yuan, S.C. Chang, R.E. Utecht, D.E. Lewis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 115 (1998) 157.
- [46] R.A. Bissel, A.P. De Silva, H.Q.N. Guanaratne, P.L.M. Lynch, G.E.M. Maguire, K.R.A.S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.*, (1992) 187.
- [47] B. Valeur, „*Molecular fluorescence. Principles and applications*“, Wiley-VCH, 2002, str. 274.
- [48] K. Rurack, *Spectrochim. Acta A*, 57 (2001) 2161.
- [49] H. He, M.A. Mortellaro, M.J.P. Leiner, S.T. Young, R.J. Fraatz, J.K. Tusa, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 549.

- [50] A.W. Czarnik, „*Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition*“, American Chemical Society, Washington, 1992, str. 47.
- [51] V. Ramamurthy, K.S. Schanze, „*Optical sensors and switches*“, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001, str. 94.
- [52] R.A. Bissell, E. Calle, A.P. de Silva, S.A. de Silva, H.Q.N. Guanaratne, J.-L. Habib-Jiwan, S.L.A. Peiris, R.A.D.D. Rupasinghe, T.K.S.D. Samarasinghe, K.R.A.S. Sandanayake, J.-P. Soumillion, *Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1992) 1559.
- [53] J.F. Callan, A.P. de Silva, D.C. Magri, *Tetrahedron*, 61 (2005) 8551.
- [54] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Taglietti, D. Sacchi, *Chem. Eur. J.*, 2 No. 1 (1996) 75.
- [55] L. Ding, X. 'ai Cui, Y. Han, F. Lü, Y. Fang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 186 (2007) 143.
- [56] J. Hu, F. Lü, L. Ding, S. Zhang, Y. Fang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 188 (2007) 351.
- [57] Y. Klichko, M. Liong, E. Choi, S. Angelos, A.E. Nel, J.F. Stoddart, F. Tamanoi, J.I. Zink, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) [S1] S2.
- [58] P. Teolato, E. Rampazzo, M. Arduini, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 2238.
- [59] S.J. Lee, J.-E. Lee, J. Seo, I.Y. Jeong, S.S. Lee, J.H. Jung, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 3441.
- [60] S.J. Lee, S.S. Lee, M.S. Lah, J.-M. Hong, J.H. Jung, *Chem. Commun.*, (2006) 4539.
- [61] H.J. Kim, S.J. Lee, S.Y. Park, J.H. Jung, J.S. Kim, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 3229.
- [62] M. Arduini, S. Marcuz, M. Montolli, E. Rampazzo, F. Mancin, S. Gross, L. Armelao, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir*, 21 (2005) 9314.
- [63] M. Arduini, L. Armelao, S. Gross, F. Mancin, S. Marcuz, M. Montolli, C. Sada, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 7178.
- [64] H. Zhang, P. Zhang, K. Ye, Y. Sun, S. Jiang, Y. Wang, W. Pang, *J. Luminesc.*, 117 (2006) 68.
- [65] S.J. Lee, D.R. Bae, W.S. Han, S.S. Lee, J.H. Jung, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2008) 1559.
- [66] F. Lü, L. Gao, H. Li, L. Ding, Y. Fang, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 4123.
- [67] S.J. Lee, S.S. Lee, I.Y. Jeong, J.Y. Lee, J.H. Jung, *Tetrahedron Let.*, 48 (2007) 393.
- [68] S.J. Lee, S.S. Lee, J.Y. Lee, J.H. Jung, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 4713.
- [69] S.A. El-Safty, D. Prabhakaran, A.A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 2644.
- [70] L. Guo, S. Hong, X. Lin, Z. Xie, G. Chen, *Sensors Actuators B*, 130 (2008) 789.
- [71] Z. Fang, S. Wang, L. Zhao, B. Dong, Z. Xu, J. Ren, Q. Yang, *Mater. Let.*, 62 (2008) 1514.

- [72] M. Arduini, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir*, 23 (2007) 8632.
- [73] X.H. Sun, W. Li, P.F. Xia, H.-B. Luo, Y. Wei, M.S. Wong, Y.-K. Cheng, S. Shuang, *J. Org. Chem.*, 72 (2007) 2419.
- [74] E.J. O'Neil, B.D. Smith, *Coordination Chem. Rev.*, 250 (2006) 3068.
- [75] J. Shao, H. Lin, M. Yu, Z. Cai, H. Lin, *Talanta*, 75 (2008) 551.
- [76] C. Schmuck, M. Schwegmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 3373.
- [77] N.J. Singh, E.J. Jun, K. Chellappan, D. Thangadurai, R.P. Chandran, I.-C. Hwang, J. Yoon, K.S. Kim, *Org. Lett.*, 9 (2007) 485.
- [78] K. Gosh, A.R. Sarkar, G. Masanta, *Tetrahedron Lett.*, 48 (2007) 8725.
- [79] J. Shao, H. Lin, Z.-S. Cai, H. Lin, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 95 (2009) 1.
- [80] S. Kumar, V. Luxami, A. Kumar, *Org. Lett.*, 10 (2008) 5549.
- [81] Y.-M. Zhang, Q. Lin, T.-B. Wei, D.-D. Wang, H. Yao, Y.-L. Wang, *Sensors and Actuators B*, 137 (2009) 447.
- [82] J. Shao, Y. Wang, H. Lin, J. Li, H. Lin, *Sensors and Actuators B*, 134 (2008) 849.
- [83] J.-l. Wu, Y.-b. He, Z.-y. Zeng, L.-z. Meng, T.-x. Yang, *Tetrahedron*, 60 (2004) 4309.
- [84] J. Raker, T.E. Glass, *J. Org. Chem.*, 67 (2002) 6113.
- [85] A.M. Costero, M. Colera, P. Gaviña, S. Gil, Ú. Llaosa, *Tetrahedron*, 64 (2008) 7252.
- [86] Y.-P. Yen, K.-W. Ho, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 1193.
- [87] Y.-P. Yen, K.-W. Ho, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 7357.
- [88] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Coordination Chem. Rev.*, 250 (2006) 3081.
- [89] K. Kledzik, M. Orłowska, D. Patralska, M. Gwiazda, J. Jezierska, S. Pikus, R. Ostaszewski, A.M. Kłonkowski, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 441.
- [90] K. Guzew, M. Milewska, D. Wróblewski, A. Giełdoń, W. Wiczak, *Tetrahedron* 60 (2004) 11889.
- [91] K. Guzew, M. Milewska, W. Wiczak, *Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 1133.
- [92] M. Orłowska, M. Mroczkiewicz, K. Guzew, R. Ostaszewski, A.M. Kłonkowski, *Tetrahedron* 66 (2010) 2486.
- [93] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 207.
- [94] B.A. McCool, N. Hill, J. DiCarlo, W.J. DeSisto, *J. Membrane Sci.* 218 (2003) 55.
- [95] F.K. Kneubühl, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1074.
- [96] U. Sakaguchi, Y. Arata, S. Fujiwara, *J. Magn. Res.*, 9 (1973) 118.
- [97] S.S.A.SPECFIT, Global Analysis Systems, Marlborough, MA, USA 2004.
- [98] J.-F. Gouyet, *Physics and Fractal Structures*, Masson-Springer, 1996.
- [99] P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin, *J. Stat. Phys.*, 36 (1984) 699.
- [100] M. Daoud, J.E. Martin, w: *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry*, Ed. D.

- Avnir. Wiley, Chichester, UK, 1989.
- [101] W.G. Rothschild, *Fractals in Chemistry*, Wiley-Interscience Publ., New York 1998, rozdz.3.
- [102] I. Szafkowska, Praca doktorska, Uniwersytet Gdański, 2004.
- [103] NIST Chemistry WebBook.
- [104] D. Kivelson, R. Neiman, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 149.
- [105] A.M. Kłonkowski, C.W. Schlaepfer, *J. Non-Cryst. Solids*, 129 (1991) 101.
- [106] A.M. Kłonkowski, K. Kledzik, R. Ostaszewski, T. Widernik, *Colloid Surf. A*, 208 (2002) 115.
- [107] A.M. Kłonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 656.
- [108] L.N. Skuja, *Phys. Stat. Sol. A-Appl. Res.*, 114 (1989) 731.
- [109] F. Freund, M.M. Masuma, M.M. Freund, *J. Mater. Res.*, 6 (1991) 1619.
- [110] J. Lin, K. Baerner, *Mater. Lett.*, 46 (2000) 86.
- [111] B.E. Yoda, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 1157.
- [112] L.N. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, 149 (1992) 77.
- [113] A. Ranfagni, D. Mugnai, M. Bacci, G. Viliiani, M.P. Fontana, *Adv. Phys.*, 32 (1983) 823.
- [114] J.A. Duffy, *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids*, (1990) Longman Scientific & Technical, Harlow, podrozdz. 2.6.
- [115] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, (1994) Springer-Verlag, Berlin, str. 58 i dalsze.
- [116] K. Szaciłowski, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 3481.
- [117] D.C. Magri, T.P. Vance, A.P. de Silva, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 751.
- [118] T. Gunnlangsson, D.A. Mac Donall, D. Parker, *Chem. Commun.* (2000) 93.
- [119] J. Wang, C.-S. Ha, *Sensors and Actuators B*, 146 (2010) 373.
- [120] J. Jezierska, B.N. Kolarz, B. Pawłow, A. Trochimczuk, *React. Funt. Polym.*, 33 (1997) 127.
- [121] G.P. Vishnevskaya, L.S. Molochnikov, P.S. Safin, *EPR in Ion Exchange*, (1992) Nauka, Moscow.
- [122] G. Cereghetti, A. Schweiger, R. Glockshuber, S. van Doorslaer, *Biophys. J.*, 81 (2001) 516.
- [123] J. Workman, L. Weyer, *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, CRC Press (2007).
- [124] S.K. Parida, S. Dash, S. Patel, B.K. Mishra, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 121 (2006) 77.
- [125] E.Y. Bryleva, N.A. Vodolazkaya, N.O. Mchedlov-Petrossyan, L.V. Samokhina, N.A. Matveevskaya, A.V. Tolmachev, *J. Coll. Interf. Sci.*, 316 (2007) 712.
- [126] H. Benalla, J. Zając, S. Partyka, J. Rozière, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 203 (2002) 259.

- [127] H. Benalla, M.J. Meziani, J. Zając, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 238 (2004) 99.
- [128] T. Pradubmook, J.H. O'Haver, P. Malakul, J.H. Harwell, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 224 (2003) 93.
- [129] M. Barhoumi, I. Beurroies, R. Denoyel, H. Saïd, K. Hanna, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 223 (2003) 63.
- [130] L. Li, L. Wang, X. Du, Y. Lu, Z. Yang, *J. Coll. Interf. Sci.*, 315 (2007) 671.
- [131] I. Fenoglio, G. Martra, S. Coluccia, B. Fubini, *Chem. Res. Toxicol.*, 13 (2000) 971.
- [132] K. Szaciłowski, W. Macyk, G. Stochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4550.
- [133] M. Yuan, W. Zhou, X. Liu, M. Zhu, J. Li, X. Yin, H. Zheng, Z. Zuo, C. Ouyang, H. Liu, Y. Li, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, 73 (2008) 5008.
- [134] L.A. Dias Carlos, R.A. Sa Ferreira, V. De Zea Bermudez, *Hybrid Materials for Optical Applications*, in: *Hybrid Materials. Synthesis, Characterisation and Applications*, G. Kickelbick (Ed.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2007, rozdz. 9.
- [135] H.M. Sung-Suh, D.S. Kim, S.-E. Park, *J. Indust. Engin. Chem.*, 5 (1999) 191.
- [136] K. Kalyanasundaran, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2039.